

Zur Theorie der Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

Vorgelegt von
Werner Bingel
aus Marburg



1 9 5 3

Johann Ambrosius Barth / Verlag / Leipzig

Als Dissertation angenommen am 17. 11. 1952
Berichterstatter: Professor Dr. Hückel
Mitherberichterstatter: Professor Dr. Vogt und Flügge
Tag der mündlichen Prüfung: 26. 11. 1952

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

Zur Theorie der Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak *)

Von *Werner Bingel*

(Mit 8 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Es werden nach einer Übersicht über die experimentellen Ergebnisse das magnetische und Volumen-Verhalten der Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak auf Grund eines Modells berechnet. Bei diesem wird angenommen, daß es für die Elektronen neben den Löchern („holes“) im Ammoniak (genuine Zustände) noch weitere Zustände gibt, die durch die positiven Metallionen hervorgerufen werden (induzierte Zustände). Auf die Verteilung der Elektronen auf diese Zustände wird die Fermistatistik angewendet. Bei passender Wahl der Konstanten läßt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen Kurven und den experimentellen Werten erzielen. Im 6. Abschnitt werden schon vorhandene Ansätze über die genuine Zustände durch Berücksichtigung des Binnendruckes des Lösungsmittels verfeinert.

Einleitung

Flüssiges Ammoniak besitzt die Fähigkeit, die Metalle der ersten und zweiten Gruppe des periodischen Systems atomar zu lösen¹⁾. Diese Lösungen sind bereits seit über 50 Jahren Gegenstand physikalischer und chemischer Untersuchungen. In dieser Arbeit soll versucht werden, auf Grund teilweise schon vorhandener qualitativer Vorstellungen über die Natur dieser Lösungen zu einer theoretischen Deutung zu gelangen, die eine quantitative Durchrechnung und damit einen Vergleich mit dem reichhaltigen experimentellen Material gestattet. Dabei werden wir uns bei der Herleitung unserer Modellvorstellung im wesentlichen von den magnetischen Messungen leiten lassen, da diese einerseits am unmittelbarsten — d. h. mit einem Mindestmaß von Zusatzannahmen — Schlüsse auf die innere Struktur der Lösungen gestatten, sich andererseits über einen besonders großen Konzentrationsbereich erstrecken.

Aus dem so gewonnenen Modell lassen sich dann — mehr oder weniger zwanglos — Folgerungen bezüglich der anderen Eigenschaften der Lösungen wie Dichte, optisches Verhalten, Leitfähigkeit usw. ziehen. Im Rahmen dieser Arbeit müssen wir uns dabei im wesentlichen auf die Dichte der Lösungen beschränken. Da ausreichende magnetische Messungen nur für die Alkalimetalle, und hier auch nur für Na und K vorliegen, werden wir uns nur mit den einwertigen Metallen befassen. Die wenigen magnetischen Messungen an den Ca- und Ba-Lösungen werden wir in ihrer Beziehung zu der hier gegebenen theoretischen Deutung auf S. 66 besprechen.

*) Marburger Dissertation.

¹⁾ Be ist nicht löslich, Mg nur sehr gering²⁾.

²⁾ Johnson u. Meyer, Chem. Rev. 8, 273 (1931).

1. Übersicht über die experimentellen Ergebnisse

a) Aussehen und Existenzbereich der Lösungen, Mischungslücke

Bei kleinen Konzentrationen sind alle Lösungen hellblau, mit zunehmender Konzentration werden sie dunkler, um schließlich bei hohen Konzentrationen einen metallähnlichen, bronzeartigen Farbton anzunehmen. Dieser stetige Übergang wird jedoch, eventuell bei tieferen Temperaturen durch eine Mischungslücke unterbrochen. Die Konzentration der gesättigten Lösung, die leicht temperaturabhängig ist, ist für die verschiedenen Metalle in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1

Li . . .	0,267 Me/NH ₃ f. -33° C; 0,263 Me/NH ₃ f. -63,5° C	3)
Na . . .	0,182 Me/NH ₃ f. -33° C; 0,193 Me/NH ₃ f. -75° C	3) 4) 5) 6)
K . . .	0,202 Me/NH ₃ f. -33° C; 0,208 Me/NH ₃ f. -100° C	3)
Cs . . .	0,472 Me/NH ₃ f. -50° C	7)

Bei allen Alkalimetallen außer Li³⁾ und Cs⁷⁾ tritt bei mittleren Konzentrationen unterhalb einer bestimmten Temperatur eine Mischungslücke in der flüssigen Phase auf, durch die die Lösung in zwei flüssige Phasen, eine von geringer Konzentration und blauer Farbe und eine von hoher Konzentration und metallähnlichem Farbton getrennt wird.

Abb. 1 zeigt diese Mischungslücke für Na in einem Temperatur-Konzentrationsdiagramm. Die Gerade rechts in der Abbildung entspricht der gesättigten Lösung nach Messungen von Ruff und Geisel³⁾. Ein vollständiges Phasendiagramm mit Einschluß des festen Zustandes findet sich bei Ruff und Zedner⁹⁾.

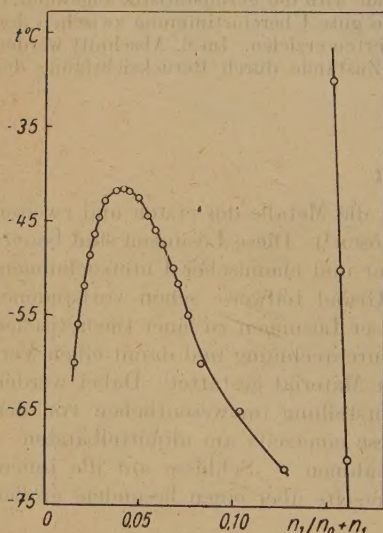


Abb. 1. Mischungslücke und Konzentration der gesättigten Lösung für die Na-NH₃-Lösung

b) Dichte der Lösungen

Über die Dichte der Metall-Ammoniaklösungen liegen zahlreiche Messungen vor ^{4) 6) 7)} 10-13).

³⁾ Ruff u. Geisel, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 839 (1906).

⁴⁾ E. Huster, Ann. Physik **33**, 477 (1938).

⁵⁾ J. G. Daunt, Physic. Rev. **70**, 219 (1946); S. I. Weißmann, Physic. Rev. **70**,

571 (1946); J. W. Hodgins, Phys. Rev. **70**, 568 (1946); L. Guilotto, Physic. Rev. **71**, 211 (1947); McDonald, Physic. Rev. **71**, 563 (1947); M. Eisner, Physic. Rev. **71**, 832 (1947).

⁶⁾ R. C. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1942 (1950).

⁷⁾ Hodgins, Canad. J. of Res. **27B**, 861 (1949).

⁸⁾ A. J. Birch u. D. K. C. McDonald, Trans. Faraday Soc. **44**, 735 (1948).

⁹⁾ Ruff u. Zedner, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1948 (1908).

¹⁰⁾ Kraus, Carney u. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **49**, 2206 (1927).

¹¹⁾ Johnson u. Meyer, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3621 (1932).

¹²⁾ R. A. Ogg, J. Amer. chem. Soc. **68**, 155 (1946).

¹³⁾ A. J. Stosick, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2826 (1948).

Für eine vergleichende Betrachtung ist es zweckmäßig, nicht die Dichten selbst, sondern die Volumina — bezogen auf ein Mol NH_3 — zu betrachten, und zwar in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung mit der Temperatur als Parameter. Als Konzentrationsmaß nehmen wir wie auch bei allen folgenden Darstellungen das Molverhältnis

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{\text{Mole Metall}}{\text{Mole NH}_3}$$

Abb. 2 zeigt diese Volumina für die Lösungen von Li, Na, K, Cs. Wie man sieht, liegen die Meßpunkte bei kleinen und mittleren Konzentrationen auf einer Geraden

$$v = \frac{V}{n_0} = V^* + c \cdot \frac{n_1}{n_0} \quad (1)$$

Dabei ist V das Gesamtvolumen der Lösung, die n_0 Mole NH_3 , n_1 Mole Metall enthält, $v = \frac{V}{n_0}$ ist das Volumen der Lösung pro Mol NH_3 . Bei hohen Konzentrationen weichen sie von dieser Geraden nach unten ab. Dabei ist der Wert von V^* keineswegs, wie man zunächst erwarten sollte, mit dem Molvolumen V_0 des reinen NH_3 identisch, das ¹⁴⁾

bei — 33,2° C 24,988 cm^3/Mol ,
— 50,0° C 24,262 cm^3/Mol

beträgt.

Vielmehr nimmt die Differenz $V^* - V_0$ in der Reihe Li, Na, K, Cs monoton ab. In der gleichen Reihenfolge nimmt die Steigung c , die ebenfalls die Dimension eines Molvolumens hat und die die gesamte Volumänderung pro Mol Metall darstellt, monoton zu (vgl. Tab. 4). Dabei ist noch folgendes zu beachten. Die Dichte der Cs-Lösung ist bei — 50° C gemessen worden, während bei den 3 anderen Metallen die Meßtemperatur nahezu die gleiche ist (— 33,2° C für Li und K, — 33,8° C für Na). Dadurch läßt sich die Cs-Kurve (in Abb. 1 gestrichelt) nicht ohne weiteres mit den drei anderen Kurven vergleichen. Die Theorie zeigt jedoch (s. S. 74), daß die Temperatur in dem Konzentrationsbereich, in dem die Kurven geradlinig verlaufen, im wesentlichen nur den Wert V^* beeinflusst; und zwar genähert ebenso, wie das Molvolumen des reinen Ammoniaks. Wir haben daher die Cs-Kurve bei — 50° C um $V_0(-33,2^\circ) - V_0(-50^\circ)$ parallel nach oben verschoben, das ergibt die mit Cs (— 33,2° C) bezeichnete Kurve.

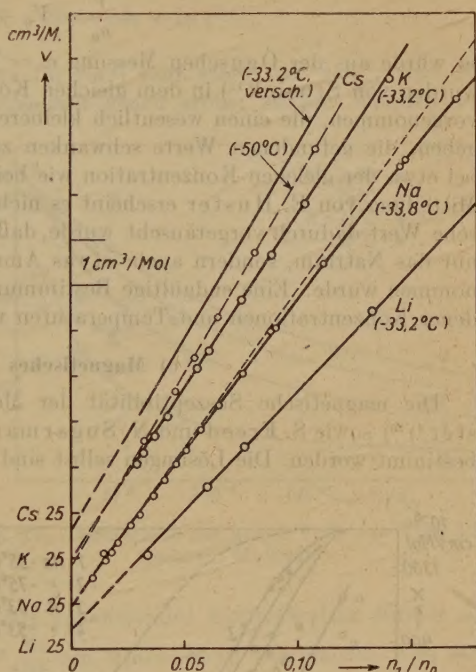


Abb. 2. Lösungsvolumen pro Mol Ammoniak in Abhängigkeit von der Konzentration. Die Volumenskala ist der Übersichtlichkeit halber für die 4 Metalle um je 1 cm^3/Mol verschoben

¹⁴⁾ C. S. Gragoe u. D. R. Harper, Bur. Stand. Sc. Pp. 420, 313 (1921).

In dem Konzentrationsbereich $\frac{n_1}{n_0} < 0,15$ gibt es eine Messung von R. A. Ogg¹²⁾ über die Dichte der Na—NH₃-Lösungen bei einer Konzentration von $3 \cdot 10^{-3}$ molar $= 5,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Me}}{\text{NH}_3}$ ¹⁵⁾. Nach Ogg soll beim Extrahieren des Na mit Hg aus einer Lösung dieser Konzentration eine Volumverminderung von 700 cm³ pro Mol Na auftreten. Da man Grund hat anzunehmen (s. S. 74), daß bei sehr kleinen Konzentrationen wieder eine Beziehung von der Form (1) gültig ist, wo jedoch an Stelle von V^* das wahre NH₃-Molvolumen V_0 tritt und der Koeffizient c einen anderen Wert hat

$$v = \frac{V}{n_0} = V_0 + c' \cdot \frac{n_1}{n_0}, \quad (1a)$$

so würde aus der Oggschen Messung $c' = 700 \text{ cm}^3$ pro Mol Na folgern. Später wurden von Stosick¹³⁾ in dem gleichen Konzentrationsbereich Dichtemessungen vorgenommen, die einen wesentlich kleineren Wert für den Volumenschwund ergeben, die gefundenen Werte schwanken zwischen 52 und 92 cm³ pro Mol Na bei etwa der gleichen Konzentration wie bei Ogg und -43°C . Nach mündlicher Mitteilung von E. Huster erscheint es nicht ausgeschlossen, daß der hohe Oggsche Wert dadurch vorgetäuscht wurde, daß beim Extrahieren der Lösung nicht nur das Natrium, sondern auch etwas Ammoniak von dem Quecksilber aufgenommen wurde. Eine endgültige Bestimmung, möglichst für eine Reihe verschiedener Konzentrationen und Temperaturen wäre sehr erwünscht.

e) Magnetisches Verhalten

Die magnetische Suszeptibilität der Metall-NH₃-Lösungen ist von E. Huster⁴⁾¹⁶⁾ sowie S. Freed und N. Sugarman¹⁷⁾ mit der Zylinderwägungsmethode bestimmt worden. Die Lösungen selbst sind — wie das reine Lösungsmittel — bei

allen Konzentrationen diamagnetisch. Unter der Voraussetzung der Additivität der Suszeptibilitäten von Lösungsmittel und Gelöstem kann man hieraus die Atomsuszeptibilität χ des gelösten Metalls berechnen. Diese allein ist im folgenden immer gemeint. Abb. 3 zeigt die Atomsuszeptibilitäten von Na und K für je zwei verschiedene Temperaturen in $10^{-6} \frac{\text{cm}^3}{\text{Mol Me}}$ in Abhängigkeit von der Konzentration, die letztere in logarithmischen Maßstab.

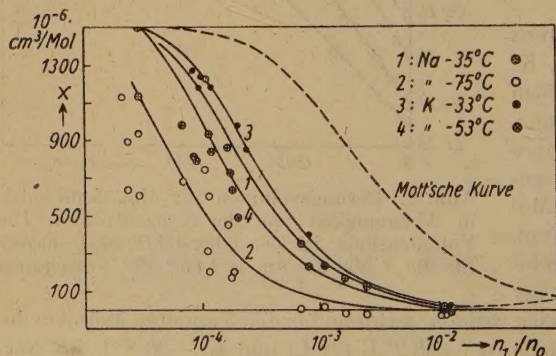


Abb. 3. Atomsuszeptibilität von Na und K in Abhängigkeit von der Konzentration für zwei Temperaturen. Die ausgezogenen Kurven sind nach der Theorie berechnet, ihre gestrichelte Fortsetzung rechts folgt aus den experimentellen Daten

¹⁵⁾ Umrechnung auf Konzentrationen in Mol pro Liter Lösung: $\gamma \left[\frac{\text{Mol}}{\text{Ltr. Lsg.}} \right] = 40,2 \frac{n_1}{n_0}$ für -33°C , gültig für Konzentrationen kleiner als 0,1 molar.

¹⁶⁾ E. Huster, Ann. Physik 4, 183 (1948).

¹⁷⁾ S. Freed u. N. Sugarman, J. chem. Physics 11, 354 (1943).

Betrachten wir zunächst die beiden Kurven für Na und K bei der höheren Temperatur. Man sieht, daß die Meßpunkte bei sehr kleinen Konzentrationen gegen einen Wert zu streben scheinen, der mit der später zu begründenden Annahme der Gültigkeit des Curieschen Gesetzes $\chi_\infty = \frac{\mu^3}{3 k T}$ (mit einem magnetischen Moment $\mu = \sqrt{3} \mu_B$) als Grenzwert für unendliche Verdünnung verträglich ist. Mit $\mu = \sqrt{3} \mu_B$ wird

$$\chi_\infty = \frac{0,375}{T} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right] = 1563, 1576, 1705, 1893 \cdot \left[10^{-6} \frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right] \quad (2a)$$

für $t = -33, -35, -53, -76$ [° C].

Allerdings streuen die Meßpunkte für Na⁴⁾ sehr stark, da sich χ aus der hier sehr kleinen Differenz zweier ungefähr gleich großer Zahlen, nämlich der Massenssuszeptibilität der Lösung und der des reinen NH₃ ergibt, und außerdem die Konzentrationsbestimmung

hier ziemlich ungenau ist. Bei K ist die erste Unsicherheit durch Verwendung einer Differenzmethode¹⁷⁾ wesentlich verringert, und die Konzentrationsbestimmung ebenfalls verfeinert worden; so daß man aus dieser Kurve ersehen kann, daß χ keineswegs einem Wert zustrebt, der $\frac{2}{3} \cdot \sqrt{3} \mu_B$ entspricht, wie es bei völlig freien Elektronen infolge des Landauschen Diamagnetismus¹⁸⁾ der Fall sein sollte. Mit zunehmender Konzentration nimmt die

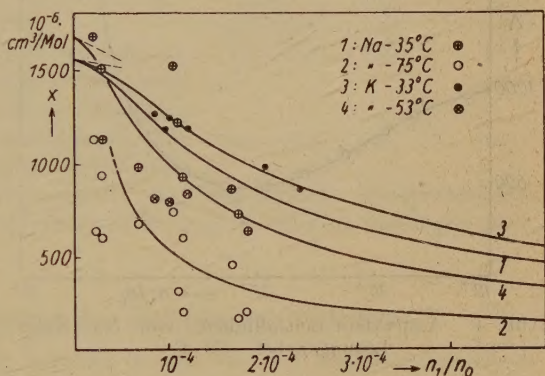


Abb. 3a. Darstellung des linken Teils von Abb. 3 in linearem Maßstab

Suszeptibilität ab, um bei etwa $10^{-2} \frac{\text{Me}}{\text{NH}_3}$ ein Minimum zu durchlaufen. Von dort ab steigt die Suszeptibilität wieder schwach an, um bei der gesättigten Lösung ($0,182 \text{ Na/NH}_3$ für Na bei -33°C) einen Wert von etwa $70 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ Na zu erreichen, der etwa dem entarteten, temperaturunabhängigen Paramagnetismus der freien Metallelektronen in den Alkalimetallen entspricht.

Die Kurven für Na und K für die jeweils tiefere Temperatur zeigen, daß a) in dem gemessenen Konzentrationsbereich die Temperaturabhängigkeit von χ gerade umgekehrt ist, wie bei dem Curieschen Gesetz, die Suszeptibilität nimmt mit abnehmender Temperatur ab; b) in der weiteren Umgebung des Minimums das gelöste Metall für die tieferen Temperaturen sogar diamagnetisch wird¹⁹⁾.

¹⁸⁾ van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford 1932.

¹⁹⁾ Man sollte daher bei sehr kleinen Konzentrationen eine Überschneidung der zu verschiedenen Temperaturen gehörigen χ -Kurven erwarten (vgl. Abb. 3 a). Jedoch sind für die Na-Lösungen die Meßpunkte zu ungenau, bei den K-Lösungen reichen sie nicht weit genug zu kleinen Konzentrationen, um darüber entscheiden zu können.

Neuerdings sind die Alkalimetall-NH₃-Lösungen Gegenstand magnetischer Untersuchungen mit der „paramagnetic-resonance“-Methode gewesen²⁰⁻²³). Aus diesen Messungen kann man auf Grund theoretischer Überlegungen auf den paramagnetischen Anteil der Suszeptibilität der Lösungen schließen. Jedoch sind diese Messungen bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit nicht ausführlich genug, um daraus weitergehende Schlüsse ziehen zu können, als dies auf Grund der bisherigen Messungen^{4) 17)} möglich ist.

d) Elektrische Leitfähigkeit

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der Li-, Na-, K-Lösungen wurden schon sehr früh von C. A. Kraus — dem man die wichtigsten Arbeiten über diese Lösungen verdankt — durchgeführt²⁴⁻²⁸); siehe auch²⁹⁾ sowie⁷⁾ für Cs. Abb. 4

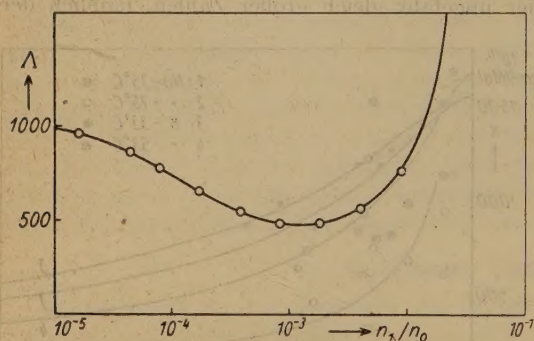


Abb. 4. Äquivalent-Leitfähigkeit von Na-NH₃-Lösungen bei -33°C

zeigt die Äquivalentleitfähigkeit von Na-Lösungen in flüssigem NH₃ bei -33°C in Abhängigkeit von der Konzentration, die letztere wieder in logarithmischem Maßstab.

Eine theoretische Deutung dieses Kurvenverlaufes würde über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen und ist mit mannigfachen Schwierigkeiten verbunden.

So zeigt eine genauere Betrachtung des Kurvenanfangs (Λ gegen $\sqrt{\gamma}$ aufgetragen), daß das Debye-Hückel-

Onsagersche Grenzgesetz $\Lambda = \Lambda_0 - K \cdot \sqrt{\gamma}$ nur für äußerst geringe Konzentration (kleiner als $2,5 \cdot 10^{-6}$ Metall/NH₃) gültig ist. Die Abweichung von der Grenzgeraden hat die charakteristische S-Form, die durch ihre Wendetangente die Gültigkeit des Grenzgesetzes — allerdings mit zu großem K — bis zu höheren Konzentrationen herauf nur vortäuscht.

Der Vollständigkeit halber soll hier nur noch erwähnt werden, daß nach Messungen von Ogg^{30) 31)} die festen Na-NH₃-Lösungen unterhalb von -95°C supraleitend werden sollen; eine Behauptung, die wegen der hohen Sprungtemperatur erhebliches Aufsehen hervorrief. Die Deutung der Ogg'schen Messungen durch

²⁰⁾ C. A. Hutchinson, *Physic. Rev.* **81**, 282 (1951).

²¹⁾ M. A. Gartens, *Physic. Rev.* **81**, 888 (1951).

²²⁾ E. C. Levinthal, *Physic. Rev.* **83**, 182 (1951).

²³⁾ R. Newmann u. R. A. Ogg, *J. Chem. Physics* **19**, 214 (1951).

²⁴⁾ C. A. Kraus, *J. Amer. chem. Soc.* **29**, 1557 (1907).

²⁵⁾ C. A. Kraus, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **21**, 119 (1912).

²⁶⁾ C. A. Kraus, *J. Amer. chem. Soc.* **43**, 749 (1921).

²⁷⁾ C. A. Kraus, *J. Amer. chem. Soc.* **43**, 2529 (1921).

²⁸⁾ C. A. Kraus, *J. Amer. chem. Soc.* **44**, 1941 (1922).

²⁹⁾ Gibson u. Phipps, *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 312 (1926).

³⁰⁾ R. A. Ogg, *Physic. Rev.* **69**, 243 u. 544 (1946).

³¹⁾ R. A. Ogg, *Physic. Rev.* **70**, 93 (1946).

Supraleitung ist jedoch inzwischen in einer ganzen Reihe von Arbeiten als nicht zutreffend bezeichnet worden⁵⁾.

Der Hall-Effekt der konzentrierten Li-Lösungen wurde von Jaffe³²⁾ gemessen.

e) Optisches Verhalten

Die allen verdünnten Lösungen gemeinsame blaue Farbe rührt her von einer durch das gesamte sichtbare Spektrum zum Rot hin ansteigenden Absorption³³⁾. Dieser Anstieg setzt sich auch noch ins Ultrarote fort³⁴⁾, der Absorptionskoeffizient erreicht bei $1,7\mu$ — entsprechend einer Anregungsenergie von $0,7\text{ eV}$ — ein Maximum, das für Na und Li an der gleichen Stelle liegt, um bei weiterer Zunahme der Wellenlänge stark abzufallen. Diese Messungen beziehen sich auf eine Temperatur von -33°C . Neuerdings sind auch Absorptionsmessungen bei tieferen Temperaturen durchgeführt worden³⁵⁾.

Fernerhin liegen Messungen über den äußeren Photoeffekt der Na-NH_3 -Lösungen vor, und zwar sowohl bei hohen und mittleren Konzentrationen³⁷⁾, wie bei starker Verdünnung³⁸⁾. Die nebenstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der gemessenen Austrittsarbeiten für verschiedene Konzentrationen.

Ogg¹²⁾ hat auch den inneren Photoeffekt hoch verdünnter Lösungen (etwa $10^{-4}\text{ Metall/NH}_3$) gemessen.

Tabelle 2

Na/NH_3	Austrittsarbeit eV	Literatur
0,192	1,60	37)
0,152	1,54	37)
0,126	1,52	37)
0,111	1,50	37)
$8,4 \cdot 10^{-3}$	1,42	37)
$1,1 \cdot 10^{-3}$	1,45	37)
.	.	.
.	.	.
$10^{-6}-10^{-5}$	$\sim 0,8$	38)

2. Theoretische Deutung des magnetischen Verhaltens

Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, sind die magnetischen Eigenschaften der Lösungen am besten geeignet, zu einem Verständnis ihrer Struktur zu gelangen.

a) Annahme von völlig freien Elektronen

Diese Annahme würde die beiden Grenzfälle sehr hoher und sehr niedriger Konzentration richtig wiedergeben; im ersten Fall normalen, nicht entarteten Paramagnetismus entsprechend dem Curieschen Gesetz (ohne Berücksichtigung des Landauschen Diamagnetismus), im zweiten Fall entarteten, temperaturunabhängigen Paramagnetismus, wie er in den festen Alkalimetallen realisiert ist. Jedoch wird der ganze Zwischenbereich falsch wiedergegeben. Der Paramagnetismus eines Mols freier Elektronen ist von N. F. Mott³⁹⁾ bei beliebiger Volumkonzentration nach der Fermistatistik berechnet worden. Diese „Mottsche Kurve“ ist in Abb. 3 für eine Temperatur von -33°C gestrichelt eingezeichnet. Ganz abgesehen davon, daß sich in dieser Näherung der individuelle Unterschied

³²⁾ H. Jaffe, Z. Physik **93**, 741 (1934).

³³⁾ Gibson u. Argo, Physic. Rev. **7**, 33 (1916).

³⁴⁾ E. Vogt, Z. Elektrochem. **45**, 597 (1939); Naturwiss. **35**, 298 (1948).

³⁵⁾ R. A. Ogg, J. chem. Physics **14**, 114 (1946).

³⁶⁾ A. Klopfer, Phys. Verhandl. **4**, 87 (1952).

³⁷⁾ J. Häsing, Ann. Physik **37**, 509 (1940).

³⁸⁾ R. A. Ogg, J. chem. Physics **14**, 295 (1946).

³⁹⁾ N. F. Mott, Proc. Cambridge philos. Soc. **32**, 108 (1936).

der verschiedenen Metalle nur in einer dem Diamagnetismus der betreffenden Metallionen entsprechenden, für alle Konzentrationen konstanten Verschiebung der Mottischen Kurve nach unten äußern würde — was offenbar nicht mit dem Experiment übereinstimmt — erfolgt der durch die Entartung bedingte Abfall bei — verglichen mit den experimentellen Kurven — viel zu hohen Konzentrationen. Darüber hinaus ist die Temperaturabhängigkeit der Mottischen Kurve dem Vorzeichen nach die gleiche wie bei dem Curieschen Gesetz, also gerade umgekehrt wie bei den experimentellen Kurven. Die Annahme völlig freier Elektronen ist also sicher nicht richtig.

b) Annahme von solvatisierten Elektronen

Die Annahme eines Dissoziationsgleichgewichtes $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^+ + e^-$, wobei das Elektron in irgendeiner Weise an die NH_3 -Molekeln gebunden ist, wurde zuerst von C. A. Kraus²⁴⁻²⁶⁾ formuliert. Huster schloß auf *vollständige* Dissoziation bei allen Konzentrationen, da sich magnetisch bei keiner Konzentration merkliche Mengen neutraler Metallatome bemerkbar machten⁴³⁾.

Über die Natur der Bindung der Elektronen hat Ogg^{12) 40)} folgende Vorstellungen entwickelt. Nach ihm sollen die Elektronen in Löchern („holes“) im Ammoniak eingefangen werden, die sie sich durch Polarisation und Ausrichtung der permanenten Dipolmomente der sie umgebenden NH_3 -Molekeln selbst geschaffen haben. Dabei kann ein solches Loch in seinem Grundzustand entweder ein Einzelelektron oder ein Elektronenpaar aufnehmen. Das Einzelelektron hat dann ein von seinem Spin herrührendes magnetisches Moment von $\sqrt{3}\mu_B$ (das Bahnmoment ist in dem Grundzustand l s gleich Null), und verhält sich daher paramagnetisch. Für das Elektronenpaar müssen wegen des Pauliprinzipis die Spins der beiden Elektronen antiparallel stehen, so daß kein resultierendes magnetisches Moment zustande kommt. Übrig bleibt nur der durch die räumliche Ausdehnung der Elektronenwolke verursachte Diamagnetismus von¹⁸⁾

$$-\frac{e^2}{6m c^2} \cdot \sum r^2, \quad (2b)$$

der natürlich auch bei dem Einzelelektron vorhanden, seinem Betrag nach aber klein gegen den Spinparamagnetismus ist. Diese beiden Zustände in der Lösung entsprechen den F - bzw. F' -Zentren in den Alkalihalogenidkristallen.

Neuere Anschauungen über die Struktur der Flüssigkeiten⁴¹⁾ nehmen auch in diesen Fehlstellen wie bei den Kristallen an, die dann von Elektronen besetzt und aufgeweitet werden können. In Analogie zu den Festkörpern macht man für die Zahl Z solcher Fehlstellen im thermodynamischen Gleichgewicht den Ansatz⁴¹⁾

$$Z = G \cdot N_0 \cdot e^{-W/kT} = N_0 \cdot z. \quad (3)$$

Dabei ist N_0 die Zahl der Flüssigkeitsmolekeln, W der Energieaufwand zur Bildung eines solchen Loches und G ein Proportionalitätsfaktor.

Wir wollen uns nun überlegen, inwieweit diese Vorstellungen das magnetische Verhalten zu erklären in der Lage sind. Bei einem Gleichgewicht

$$(2e) \rightleftharpoons 2(e) + (E_{2e} - 2E_e) \quad (4)$$

⁴⁰⁾ R. A. Ogg, unveröffentlichter Bericht.

⁴¹⁾ Frenkel, Kinetic Theory of Liquids, Oxford 1946.

((e) bzw. ($2e$) soll ein im obigen Sinne solvatisiertes Einzelelektron bzw. Elektronenpaar bedeuten, E_e bzw. E_{2e} seien die Energien dieser Zustände) werden bei kleinen Konzentrationen die Einzelelektronen, bei hohen Konzentrationen die Elektronenpaare vorherrschen. Für die magnetische Suszeptibilität folgt daraus, daß diese bei kleinen Konzentrationen normalem Paramagnetismus mit dem magnetischen Moment des Einzelelektrons — also $\sqrt{3}\mu_B$ — entsprechen sollte. In dem Maß, wie sich mit wachsender Konzentration Einzelelektronen zu Elektronenpaaren zusammenschließen — die ja diamagnetisch sind — sollte die Suszeptibilität abnehmen, um schließlich bei hohen Konzentrationen, wo praktisch alle Elektronen zu Paaren zusammengefaßt sind, negativ zu werden. Das ist aber qualitativ — jedenfalls bis zu dem Minimum der χ -Kurve — auch gerade das, was beobachtet ist. Die Tatsache, daß mit abnehmender Temperatur die Suszeptibilität kleiner wird, kann so verstanden werden, daß eine Temperaturerniedrigung die Bildung von Elektronenpaaren begünstigt. Das ist wiederum dann der Fall, wenn die bei der Reaktion (4) freiwerdende Energie negativ, d. h. wenn $E_e > E_{2e}/2$ ist. Die Elektronenpaare sind also energetisch stabil gegenüber dem in zwei Einzelelektronen dissoziierten Zustand. Bei den F - bzw. F' -Zentren in den Alkalihalogeniden ist es bekanntlich gerade umgekehrt.

Der schwache Wiederanstieg der χ -Kurve jenseits des Minimums nach größeren Konzentrationen zu in Verbindung mit dem starken Anstieg der Leitfähigkeit um mehrere 10-er Potenzen in etwa dem gleichen Konzentrationsbereich (s. Abb. 4) deutet darauf hin, daß von etwa 10^{-2} Metall/ NH_3 ab freie Elektronen in steigendem Maße auftreten werden. Nach dem Gesetz (3) ist die Zahl der insgesamt zur Verfügung stehenden Plätze beschränkt, es muß hiernach also eine Konzentration geben, wo diese alle besetzt sind, und zwar nach dem oben Gesagten ausschließlich mit Elektronenpaaren. Diese Konzentration muß dann dem Minimum der χ -Kurve entsprechen. Eine geringe Erhöhung der Konzentration über diesen Wert hinaus muß die überschüssigen Elektronen in energetisch höhere Zustände etwa ein Leitfähigkeitsband treiben, wo sie als frei betrachtet werden können. Nach Ausweis der Mottschen Kurve für diese Konzentration ist aber der paramagnetische Beitrag, den diese Elektronen zur Suszeptibilität geben, noch groß gegen den Absolutbetrag des Diamagnetismus der Elektronenpaare. Infolgedessen müßte, was auch rechnerisch nachgeprüft wurde, nach dem Ansatz (3) die χ -Kurve unmittelbar hinter dem Minimum steil ansteigen, um sich in ihrem weiteren Verlauf der Mottschen Kurve anzuschmiegen. Dies widerspricht aber völlig dem experimentellen Befund (s. Abb. 3). Dieser ergibt vielmehr einen vom Minimum bis zur Konzentration der gesättigten Lösung (mit einer mehr als 10-fachen Konzentration relativ zum Minimum) ganz allmählichen schwachen Anstieg.

c) Erweiterung der bisherigen Vorstellungen

Um diese Diskrepanz zu beseitigen, machen wir die Hypothese, daß es neben den dem Ansatz (3) entsprechenden Löchern in Ammoniak (im folgenden als genuine Zustände bezeichnet) noch weitere diskrete Zustände für die Elektronen gibt, die durch das Vorhandensein der positiven Ionen Me^+ ermöglicht werden (im folgenden als induzierte Zustände bezeichnet); ihre Zahl nehmen wir gleich derjenigen der Me^+ -Ionen an. Wenn wir ferner einmal annehmen, daß diese Zustände nur von (diamagnetischen) Elektronenpaaren besetzt werden können (für eine Begründung der Nichtberücksichtigung von einfach besetzten indu-

zierten Zuständen s. S. 67), so wird dadurch der — nicht realisierte — steile Anstieg der χ -Kurve vermieden. Denn die Zahl der insgesamt zur Verfügung stehenden Plätze dieser induzierten Zustände ist ja gleich der Zahl von Metallionen, also wegen der Annahme völliger Dissoziation auch gleich der Zahl der in die Lösung gebrachten Metallatome, wächst also mit der Konzentration an. Die induzierten Zustände können vielleicht als Analogon zu den von Ionen an Zwischengitterplätzen in Kristallgittern hervorgerufenen Zustände betrachtet werden (Frenkel-Defekt). Dabei ist es nicht notwendig, über die nähere Natur der Bindung der Elektronenpaare in diesen induzierten Zuständen genauere Angaben zu machen, insbesondere braucht man nicht anzunehmen, daß dieser Zustand mit dem negativen Metallion Me^- identisch ist.

Diese Hypothese würde auch dem individuellen Unterschied der Suszeptibilitätskurven verschiedener Metalle bei der gleichen Temperatur gerecht werden (s. Abb. 3), der bei alleiniger Berücksichtigung der genuinen Zustände — abgesehen von einer konstanten Verschiebung der χ -Kurven durch den Diamagnetismus der Metallionen nach unten — nicht auftreten kann.

Je kleiner nämlich der Ionenradius des Metallions ist, desto tiefer werden die induzierten Zustände energetisch relativ zu den genuinen Zuständen liegen. Das läuft auf eine Bevorzugung dieser Zustände bei kleineren Ionenradien hinaus, womit die Tatsache erklärt ist, daß die Na-Kurve jeweils tiefer liegt als die entsprechende K-Kurve bei der gleichen Temperatur.

Eine Vergrößerung der Ladung der Metallionen sollte im gleichen Sinne wirken, was durch die Messungen an Ca und Ba¹⁶⁾ auch bestätigt wird.

Freilich ist die Annahme eines *diskreten* Energieniveaus für die induzierten Zustände für die *hochkonzentrierten* Lösungen wohl nicht mehr korrekt. Schätzt man nämlich einmal die Verbreiterung dieses Niveaus infolge der Wechselwirkung mit den benachbarten Metallionen ab, indem man für die Konzentration der gesättigten Lösung (0,182 Na/NH₃) den mittleren Abstand zweier Natriumionen berechnet, was 8,54 Å ergibt, und entnimmt man mit diesem Wert als „Gitterabstand“ die Breite des 3s-Bandes den Rechnungen von Slater⁴²⁾ für metallisches Na, so erhält man eine Bandbreite von etwa 0,5 eV. Das sind etwa 25 kT (bei —33° C); das ist von der gleichen Größenordnung wie der Abstand der induzierten Zustände von dem genuinen Ein-Elektronenzustand, s. S. 72.

Diese Abschätzung zeigt also, daß unser Modell, das mit durchweg diskreten Energieniveaus rechnet, den letzten Teil der χ -Kurve mit ihrem Wiederanstieg vom Minimum bis zur gesättigten Lösung hin nicht wiedergeben können.

3. Durchführung der Rechnung

Wir haben die Gleichgewichtsverteilung der Elektronen auf die folgenden Zustände⁴³⁾ in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur nach der Fermi-

Zustände	Zahl d. besetzten Zustände	Energie der Zustände	Zahl der vorhandenen Zustände
(2e)'	N'_{2e}	E'_{2e}	} Z (genuine Zustände)
(e)	N_e	E_e	
(2e)''	N''_{2e}	E''_{2e}	
			N_1 (induz. Zustände)

statistik zu berechnen. Es seien ferner N_0 und N_1 die Molekülzahlen von Ammoniak und Metall, n_0 und n_1 die entsprechenden Mol-

⁴²⁾ J. C. Slater, *Physic. Rev.* **45**, 794 (1934).

⁴³⁾ Dabei können die angeregten genuinen Zustände wegen ihrer hohen Energie relativ zum Grundzustand unberücksichtigt bleiben.

zahlen. Wegen der Annahme vollständiger Dissoziation der Metallatome ist N_1 auch gleich der Gesamtzahl der positiven Metallionen bzw. der Elektronen. Hieraus folgt

$$N_1 = N_e + 2(N'_{2e} + N''_{2e}). \quad (5)$$

Zur Herleitung der Gleichgewichtsverteilung betrachten wir die beiden Reaktionen



Im Gleichgewicht müssen die hierfür inneren Gleichgewichtsbedingungen

$$-\zeta''_{2e} + 2\zeta_e = 0, \quad -\zeta'_{2e} + 2\zeta_e = 0 \quad (6a, b)$$

erfüllt sein, wo die ζ_s die chemischen Potentiale der betreffenden Reaktionspartner sind, die ihrerseits mit den betreffenden „Fermi-Energien“ identisch sind. Aus (6a, b) folgt

$$\zeta''_{2e} = \zeta'_{2e} = 2\zeta_e = 2\zeta \quad (6c)$$

und damit unter Berücksichtigung der Zahlen der zur Verfügung stehenden Plätze

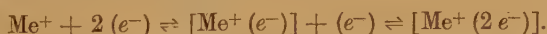
$$N''_{2e} = \frac{N_1}{e^{\beta(E'_{2e} - 2\zeta)} + 1}, \quad N'_{2e} = \frac{Z - N_e}{e^{\beta(E'_{2e} - 2\zeta)} + 1}, \quad N_e = \frac{Z - N'_{2e}}{e^{\beta(E_e - \zeta)} + 1} \quad (7a, b, c)$$

mit $\beta = \frac{1}{kT}$. Die Zähler der rechten Seiten in (7) ergeben sich dabei in folgender Weise. Nach unserer Hypothese über die induzierten Zustände (s. S. 65) ist deren Zahl gleich der Zahl N_1 der Metallionen. Für die genuinen Zustände ist nach (3)

$$Z = G \cdot N_0 e^{-W/kT} = z \cdot N_0.$$

Wenn von diesen N_e mit Einzelektronen und N'_{2e} mit Elektronenpaaren besetzt sind, so bleiben für die Elektronenpaare bzw. Einzelektronen noch $Z - N_e$ bzw. $Z - N'_{2e}$ Zustände übrig, auf die sich diese verteilen können. Daß diese Überlegung korrekt ist, kann man leicht durch Berechnung der entsprechenden Wahrscheinlichkeiten überprüfen. Das ist im Anhang I durchgeführt.

Es sei hier noch kurz auf die Seite 66 gemachte Voraussetzung der Nichtberücksichtigung von induzierten Einelektronenzuständen eingegangen. Wenn man in das hier angenommene Modell auch noch solche Zustände mit aufnimmt, so muß folgendes Gleichgewicht gelten



Dabei sind bzw. $[\text{Me}^+(e^-)]$ und $[\text{Me}^+(2e^-)]$ die induzierten Einelektronen- bzw. Elektronenpaarzustände. Dieses Gleichgewicht muß sich nach dem Le Chatelier'schen Prinzip mit wachsender Konzentration für beide Reaktionen nach rechts verschieben.

Bei sehr kleinen Konzentrationen ist also Me^+ und (e^-) alleine, bei sehr hohen Konzentrationen $[\text{Me}^+(2e^-)]$ vorhanden. Eine merkliche Anzahl von $[\text{Me}^+(e^-)]$ kann daher nur bei mittleren Konzentrationen vorhanden sein. Wenn die Gleichgewichtskonstante für die erste Reaktion klein ist gegen die für die zweite, so wird der Anteil an $[\text{Me}^+(e^-)]$ auch bei mittleren Konzentrationen vernachlässigbar klein sein.

Um das nachzuweisen, müßte man natürlich diese Zustände erst einmal mitnehmen. Leider ist es nun so, daß schon bei Unterdrückung dieser Zustände die Energiedifferenzen ΔE , $\Delta E'$ (vgl. Abb. 5) aus dem zur Zeit vorhandenen experi-

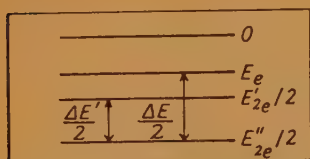


Abb. 5. Energieschema

mentellen Material nicht eindeutig bestimmbar sind (s. S. 74). Bei Mitnahme dieser Zustände geht aber eine weitere Energiedifferenz in die Rechnung ein, so daß eine Entscheidung über die Berechtigung der Unterdrückung dieser Zustände heute noch nicht streng durchführbar ist. Wir können uns nur auf die obige Plausibilitätsbetrachtung berufen.

Um uns von der Nebenbedingung (5), denen die N 's genügen müssen, zu befreien; führen wir folgende Größen ein

$$\left. \begin{aligned} 2 N_{2e}' &= u \cdot N_1 \\ N_e &= (1 - u - v) \cdot N_1 \end{aligned} \right\} \text{für die genuinen Zustände,} \quad (8a-c)$$

$$2 N_{2e}'' = v \cdot N_1 \quad \text{für die induz. Zustände.}$$

Damit ist (5) offenbar erfüllt. Die Bedeutung dieser Größen ergibt sich aus ihrer Definition, es sind u , $1 - u - v$, v die Bruchteile der insgesamt vorhandenen Elektronenzahl N_1 , mit denen die betreffenden Zustände besetzt sind. Geht man mit (8) in (7) ein, so folgt

$$\frac{v}{2} \cdot N_1 = \frac{N_1}{e^{\beta(E_{2e}'' - 2\zeta)} + 1}, \quad (9a-c)$$

$$\frac{u}{2} \cdot N_1 = \frac{Z - (1 - u - v) \cdot N_1}{e^{\beta(E_{2e}' - 2\zeta)} + 1}, \quad (1 - u - v) N_1 = \frac{Z - \frac{u}{2} \cdot N_1}{e^{\beta(E_e - \zeta)} + 1}.$$

(9a) läßt sich unabhängig von (9b, c) behandeln, man erhält

$$v = 1 - \mathfrak{Tg} \beta \left(\frac{E_{2e}''}{2} - \zeta \right) = 1 - \mathfrak{Tg} \left(-\frac{\bar{\zeta}}{kT} \right) = 1 - \mathfrak{Tg} \bar{\alpha}, \quad (9a')$$

dabei ist $\bar{\zeta} = \zeta - \frac{E_{2e}''}{2}$.

Das bedeutet, daß wir das chemische Potential nicht mehr von einem willkürlichen Nullniveau aus (ζ), sondern vom Energieniveau $\frac{E_{2e}''}{2}$ aus ($\bar{\zeta}$) rechnen, siehe das Energieschema in Abb. 5. $\alpha = -\frac{\zeta}{kT}$ bzw. $\bar{\alpha} = -\frac{\bar{\zeta}}{kT}$ ist der in der Fermistatistik übliche Parameter. Beziehen wir auch in (9b, c) alle Energien auf dieses Niveau, so folgt aus (9b, c) unter Berücksichtigung von (9a')

$$\frac{u}{2} = \frac{Z/N_1 - (\mathfrak{Tg} \bar{\alpha} - u)}{e^{2\bar{\alpha} + \Delta\epsilon'} + 1} \quad (9b', c')$$

$$\mathfrak{Tg} \bar{\alpha} - u = \frac{Z/N_1 - \frac{u}{2}}{e^{\bar{\alpha} + \Delta\epsilon/2} + 1}.$$

Die dabei auftretenden Energiedifferenzen sind aus der oben stehenden Abb. 5 zu entnehmen, $\Delta\epsilon$ ist gleich $\Delta E/kT$ und entsprechend für $\Delta\epsilon'$.

Die Auflösung von (9b', c') gestaltet sich folgendermaßen. Aus (9b') folgt

$$\frac{u}{2} (1 + e^{2\bar{\alpha} + \Delta\epsilon'}) = \frac{Z}{N_1} - (\mathfrak{I}g \bar{\alpha} - u)$$

oder

$$\frac{u}{2} = \frac{Z/N_1 - \mathfrak{I}g \bar{\alpha}}{e^{2\bar{\alpha} + \Delta\epsilon'} - 1}, \quad (10)$$

einsetzen von (10) in (9c') gibt

$$\mathfrak{I}g \bar{\alpha} - 2 \cdot \frac{Z/N_1 - \mathfrak{I}g \bar{\alpha}}{e^{2\bar{\alpha} + \Delta\epsilon'} - 1} = \frac{Z/N_1 - \frac{Z/N_1 - \mathfrak{I}g \bar{\alpha}}{e^{2\bar{\alpha} + \Delta\epsilon'} - 1}}{e^{\bar{\alpha} + \Delta\epsilon/2} + 1}$$

oder

$$\mathfrak{I}g \bar{\alpha} (e^{2\bar{\alpha} + \Delta\epsilon'} - 1) - 2 (Z/N_1 - \mathfrak{I}g \bar{\alpha}) = \frac{Z/N_1 (e^{2\bar{\alpha} + \Delta\epsilon'} - 1) - Z/N_1 + \mathfrak{I}g \bar{\alpha}}{e^{\bar{\alpha} + \Delta\epsilon/2} + 1}$$

$$\mathfrak{I}g \bar{\alpha} (e^{2\bar{\alpha} + \Delta\epsilon'} - 1) (e^{\bar{\alpha} + \Delta\epsilon/2} + 1) - 2 Z/N_1 \cdot (e^{\bar{\alpha} + \Delta\epsilon/2} + 1) = Z/N_1 (e^{2\bar{\alpha} + \Delta\epsilon'} - 2) + \mathfrak{I}g \bar{\alpha}.$$

Auflösen nach $Z/N_1 = z \cdot N_0/N_1$ gibt

$$\frac{Z}{N_1} = \frac{N_0}{N_1} \cdot z = \mathfrak{I}g \bar{\alpha} \cdot \frac{(e^{2\bar{\alpha} + \Delta\epsilon'} + 1) (e^{\bar{\alpha} + \Delta\epsilon/2} + 1) - 1}{e^{\bar{\alpha} + \Delta\epsilon/2} (2 + e^{\bar{\alpha} + \Delta\epsilon' - \Delta\epsilon/2})}.$$

Geht man hiermit in (10) ein, so erhält man u als Funktion von $\bar{\alpha}$ allein

$$u = \frac{2 \mathfrak{I}g \bar{\alpha}}{e^{\bar{\alpha} + \Delta\epsilon' - \Delta\epsilon/2} + 2}$$

und

$$1 - u - v = \mathfrak{I}g \bar{\alpha} - \frac{\mathfrak{I}g \bar{\alpha}}{e^{\bar{\alpha} + \Delta\epsilon' - \Delta\epsilon/2} + 2} = \mathfrak{I}g \bar{\alpha} \cdot \frac{1}{1 + 2 e^{-(\bar{\alpha} + \Delta\epsilon' - \Delta\epsilon/2)}}.$$

Hiermit kann man den Ausdruck für Z/N_1 noch vereinfachen, und erhält dann endgültig

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{z}{1 - u - v} \cdot \frac{e^{-\bar{\alpha} + (\Delta\epsilon' - \Delta\epsilon/2)}}{1 + e^{-(\bar{\alpha} + \Delta\epsilon/2)} + e^{-(2\bar{\alpha} + \Delta\epsilon')}} \quad (11a)$$

$$u = \frac{2 \mathfrak{I}g \bar{\alpha}}{e^{\bar{\alpha} + \Delta\epsilon' - \Delta\epsilon/2} + 2} \quad (11b)$$

$$1 - u - v = \frac{\mathfrak{I}g \bar{\alpha}}{1 + 2 e^{-(\bar{\alpha} + \Delta\epsilon' - \Delta\epsilon/2)}} \quad (11c)$$

$$v = 1 - \mathfrak{I}g \bar{\alpha} \text{ nach (9a)}. \quad (11d)$$

Gl. (11a) verknüpft die Konzentration N_1/N_0 mit dem Parameter $\bar{\alpha}$, (11b–d) geben die relative Besetzung der verschiedenen Zustände als Funktion von $\bar{\alpha}$.

A. Näherung für kleine Konzentrationen

Wie man aus (11a–c) ersieht, entspricht dies $\bar{\alpha} \gg 1$. Entwickelt man unter dieser Voraussetzung der Gln. (11a–d), so erhält man nach längerer Rechnung

$$u = 2 \frac{e^{\Delta\epsilon - \Delta\epsilon'}}{z} \cdot \frac{N_1}{N_0} - 2 \frac{e^{\Delta\epsilon - \Delta\epsilon'}}{z^2} \{4 e^{\Delta\epsilon - \Delta\epsilon'} - 1\} \left(\frac{N_1}{N_0}\right)^2 + \dots \quad (11b')$$

$$1 - u - v = 1 - 2 \frac{e^{\Delta\epsilon - \Delta\epsilon'}}{z} \cdot \frac{N_1}{N_0} - 2 \frac{e^{\Delta\epsilon - \Delta\epsilon'}}{z^2} \{1 - 4 e^{(\Delta\epsilon - \Delta\epsilon')} + e^{\Delta\epsilon'}\} \left(\frac{N_1}{N_0}\right)^2 + \dots \quad (11c')$$

$$v = 2 \frac{e^{\Delta\epsilon}}{z^2} \cdot \left(\frac{N_1}{N_0}\right)^2 + \dots \quad (11d')$$

B. Näherung für große Konzentrationen

Nach (11a, c) entspricht dieser Grenzfall $\alpha \ll 1$. Negativ kann $\bar{\alpha}$ nicht werden, da dies gemäß (11a) $v > 1$ zur Folge hätte, was nach der Definition von v (8c) nicht der Fall sein kann. Entwickelt man (11a–d) wieder, jetzt aber mit $\bar{\alpha} \ll 1$, so erhält man

$$u = \frac{z}{1 + e^{\Delta\epsilon'}} \cdot \frac{N_0}{N_1} + \dots \quad (11b'')$$

$$1 - u - v = \frac{z}{1 + 2e^{\frac{\Delta\epsilon - \Delta\epsilon'}{2}} \cdot \coth \frac{\Delta\epsilon'}{2}} \cdot \frac{N_0}{N_1} + \dots \quad (11c'')$$

$$v = 1 - z \cdot \frac{e^{\Delta\epsilon' - \Delta\epsilon/2} + 2}{1 + e^{\Delta\epsilon'} (1 + e^{-\Delta\epsilon/2})} \cdot \frac{N_0}{N_1} + \dots \quad (11d'')$$

Die nebenstehende Abb. 6 zeigt den durch die beiden Näherungen festgelegten qualitativen Verlauf der drei relativen Besetzungszahlen in Abhängigkeit von der Konzentration, der wohl keiner näheren Erläuterung bedarf.

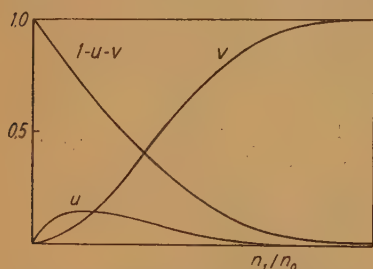


Abb. 6. Qualitativer Verlauf der rel. Besetzungszahlen in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung

4. Anwendung auf das magnetische Verhalten

Wenn wir annehmen, daß sich die Suszeptibilität des Metalls in der Lösung additiv aus den Anteilen der einzelnen Zustände zusammensetzt, so wird die Atomsuszeptibilität (d. h. bezogen auf 1 Mol Metall)

$$\chi = \frac{N_e}{N_1} \cdot \chi_e + \frac{N'_{2e}}{N_1} \cdot \chi'_{2e} + \frac{N''_{2e}}{N_1} \cdot \chi''_{2e} + \frac{N_1 - N'_{2e}}{N_1} \cdot \chi_{Me^+}.$$

Dabei sind χ_e , χ'_{2e} , χ''_{2e} , χ_{Me^+} die atomaren bzw. molaren Suszeptibilitäten der betreffenden Zustände (s. deren Zusammenstellung auf S. 67). Mit (8a–c) wird

$$\chi = \underbrace{(1 - u - v) \chi_e}_{\text{paramagnetisch}} + \underbrace{\frac{u}{2} \cdot \chi'_{2e} + \frac{v}{2} (\chi''_{2e} - \chi_{Me^+})}_{\text{diamagnetisch}} + \chi_{Me^+} \quad (12)$$

Nach (2a) ist $\chi_e = 0,375/T + (\chi_e)_{\text{diam.}}$ cm³/Mol. Die diamagnetischen Anteile lassen sich nach (2b) berechnen. Für den genuinen Einelektronenzustand (1 Elektron im NH₃-Loch) erhält man so mit der auf 1 normierten 1s-Eigenfunktion eines unendlich hohen Potentialloches (s. Anhang II) $\bar{r}^2 = 0,1307 \cdot R^2$, also

$$(\chi_e)_{\text{diam.}} = -2,830 \cdot 10^{+10} \cdot 0,1307 \cdot 10^{-16} \cdot R_A^2 = -7,99 \cdot 10^{-7} \cdot R_A^2 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right].$$

Dabei ist R_A der Lochradius in Å. Bei einem Lochradius von ungefähr 3 Å, wie er aus den Volumenmessungen von Stosick¹³⁾ folgt (s. S. 59), gibt das etwa $-7 \cdot 10^6$ cm³/Mol. Für den genuinen Elektronenpaarzustand (Elektronenpaar im NH₃-Loch) wird man für χ'_{2e} in erster Näherung zweimal den Wert für ein einzelnes

Elektron, aber mit dem Radius des Doppeloches nehmen. Mit einem Radius von etwa 3,8 Å (s. Tabelle 5, S. 78) erhält man $\chi'_{2e} = -24 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$.

Für den induzierten Elektronenpaarzustand läßt sich die Berechnung von r^2 schlecht durchführen, da man die hierfür erforderlichen Eigenfunktionen nicht kennt. Wir schätzen daher χ'_{2e} aus dem Wert des Minimums der χ -Kurven bei tiefer Temperatur zu $\sim -60 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ ab (für das Minimum ist $\frac{\chi'_{2e}}{2}$ maßgebend, s. (12)).

Die Ungenauigkeit in der Festlegung der diamagnetischen Anteile ist jedoch unerheblich, da diese sowieso nur eine kleine Korrektur an dem paramagnetischen Hauptteil, das ist der erste Term in Gl. (12) rechts, darstellen. Wir werden daher auch nur diesen Hauptteil für *alle* Konzentrationen berechnen und den Einfluß der diamagnetischen Korrekturen nur dort in Rechnung setzen, wo er merklich ist, das ist bei hohen Konzentrationen der Fall.

Wir verwenden nun die im 3. Abschnitt abgeleiteten Näherungsausdrücke (11') bzw. (11'') zu einer näheren Diskussion der Formel (12) für die Suszeptibilität. Unter Vernachlässigung der diamagnetischen Korrekturen erhält man so bei *kleinen Konzentrationen* aus (11') und. (12)

$$\chi = \chi_{\text{Me}^+} + \chi_e - 2 \chi_e \cdot \frac{e^{\Delta\epsilon - \Delta\epsilon'}}{z} \cdot \frac{N_1}{N_0} - 2 \chi_e \cdot \frac{e^{\Delta\epsilon - \Delta\epsilon'}}{z^2} \{1 - 4e^{\Delta\epsilon - \Delta\epsilon'} + e^{\Delta\epsilon'}\} \left(\frac{N_1}{N_0}\right)^2 + \dots \quad (13a)$$

Die χ -Kurve sollte also für unendlich große Verdünnung (d. h. für die Konzentration Null) einem Grenzwert zustreben, der dem Curieschen Gesetz genügt. Mit wachsender Konzentration sollte sie zuerst linear abnehmen, wobei die Größe dieser Abnahme nur von der Temperatur abhängt (die in χ_e , z und $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon'$ eingeht), aber unabhängig von der Art des Metallions ist (s. Abb. 5). Das dritte Glied gibt eine quadratische Abweichung von dem linearen Verlauf nach unten (wenn $\{ \} > 0$ ist), die nun durch das dritte Glied in der geschweiften Klammer von der Art des Metallions abhängt. Sie wird größer für größeres $\Delta\epsilon'$, d. h. für tiefer liegende induzierte Zustände. Daß dies — in Übereinstimmung mit dem Experiment — die richtige Reihenfolge gibt, wurde schon auf S. 66 begründet.

Für *große Konzentrationen* erhält man, wenn man den diamagnetischen Anteil u vernachlässigt, v mit seinem Grenzwert 1 in Rechnung setzt (s. Abb. 6), aus (11'') und (12)

$$\chi = \frac{\chi'_{2e} + \chi_{\text{Me}^+}}{2} + \frac{z}{1 + 2e^{\frac{\Delta\epsilon - \Delta\epsilon'}{2}} \cdot \coth \frac{\Delta\epsilon'}{2}} \cdot \frac{N_0}{N_1} + \dots, \quad (13b)$$

also einen monotonen Abfall umgekehrt proportional der Konzentration, wobei wegen des im Nenner auftretenden $\Delta\epsilon'$ die Natrium-Kurve unterhalb der Kalium-Kurve liegt. Jedoch muß dieser Unterschied bei Abnahme des ersten Terms in (13b) mit diesem gegen Null gehen. Der — fiktive — Grenzwert für unendlich hohe Konzentrationen ist der erste diamagnetische Term. Wie schon auf S. 66 erwähnt, ist der Wiederanstieg der experimentellen χ -Kurve jenseits des Minimums hierin nicht enthalten.

Daran würde auch die Mitnahme eines Leitfähigkeitsbandes nichts ändern, wie eine entsprechende Rechnung zeigt. Die Ursache dafür ist die mit wachsender Konzentration unbegrenzt wachsende Zahl induzierter Zustände. Da bei hohen Konzentrationen die Fermiverteilung genähert in eine Rechteckverteilung übergeht, können Elektronen nur

dann in das Leitfähigkeitsband gelangen, wenn alle tiefer liegenden Zustände völlig besetzt sind. Das ist aber bei unserem Modell nicht möglich, da maximal nur die Hälfte aller induzierten Zustände mit Elektronenpaaren besetzt sein können.

Ein möglicher Ausweg ist vielleicht, daß man annimmt, daß bei hohen Konzentrationen die Zahl der induzierten Zustände schwächer als N_1 selbst anwächst, um schließlich unter $N_1/2$ herunterzugehen.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit wird durch die auf S. 66 erwähnte Aufweitung des Niveaus $E_{2e}''/2$ zu einem Energieband nahegelegt. Diese könnte bei sehr hohen Konzentrationen zu einer Überlappung mit dem Leitfähigkeitsband führen. In Wirklichkeit werden wahrscheinlich beide Effekte eine Rolle spielen; daß beide zu einem Wiederanstieg der χ -Kurve Anlaß geben, ist ja unmittelbar ersichtlich.

Nachdem die Werte von $\chi_e, \chi_{2e}', \chi_{2e}'', \chi_{Me^+}$ bestimmt sind, haben wir das gleiche noch für die Energiedifferenzen $\Delta E, \Delta E'$ und die Größe z in (3) durchzuführen. Man kann nun versuchen — wenigstens soweit dies die genuinen Eielektronen- — bzw. Elektronenpaar-Zustände betrifft — diese Größen theoretisch zu berechnen. Im 6. Abschnitt werden wir dies durchführen. Hier wollen wir so vorgehen, daß wir ΔE und $\Delta E'$ sowie z aus dem experimentellen Verlauf der χ -Kurve zu bestimmen suchen, indem wir von den beiden Grenzfällen kleiner und großer Konzentrationen ausgehen. Für den ersten Grenzfall sind die gegenwärtig vorhandenen Messungen leider zu ungenau (für Na), bzw. reichen nicht zu genügend kleinen Konzentrationen (für K), um eine eindeutige Festlegung der Parameter zu erlauben. *Es ist deshalb durchaus möglich, daß man durch Wahl anderer Zahlenwerte, als wir sie hier annehmen werden, Kurven erhält, die besser mit den experimentellen Punkten übereinstimmen, worauf ausdrücklich hingewiesen sei.*

Einen gewissen Anhalt bei der Wahl der Energiedifferenzen hat man jedoch in den folgenden Forderungen:

a) Man wird erwarten, daß $\Delta \varepsilon - \Delta \varepsilon' > 0$ sein wird, damit die Anfangsneigung der χ -Kurven mit abnehmender Temperatur steiler wird. Das entgegengesetzte Verhalten ist zwar bei der großen Streuung der Meßpunkte nicht auszuschließen, aber doch ziemlich unwahrscheinlich. Ferner muß $\Delta \varepsilon - \Delta \varepsilon'$ unabhängig von der Art des Metallions sein.

b) In (13a) muß die geschweifte Klammer positiv sein, ferner muß gelten $\{ \}_{Na} > \{ \}_{K}$, woraus $\Delta \varepsilon'_{Na} > \Delta \varepsilon'_{K}$ folgt, für beides siehe das auf S. 65 u. 66 Gesagte.

c) Hat man ein Wertesystem für eine Temperatur T_1 gefunden, so müssen die gemäß $(\Delta \varepsilon)_{T_1} = (\Delta \varepsilon)_{T_2} \cdot T_2/T_1$ (was aus der Definition $\varepsilon = E/kT$ folgt) festgelegten Werte für eine andere Temperatur T_2 zu χ -Kurven führen, die die experimentellen Werte bei dieser Temperatur für dasselbe Metall richtig wiedergeben. (Das Entsprechende gilt für ε' .)

Unter Berücksichtigung dieser Forderungen sind wir zu folgenden Werten für die Energiedifferenzen und die Konstanten G und W gelangt:

$$\begin{aligned} \Delta E - \Delta E' &= 0,0414 \text{ eV}, \Delta E' = 0,1654 \text{ eV für K,} \\ &0,1743 \text{ eV für Na;} \end{aligned} \quad (14)$$

$$z = G \cdot \exp(-W/kT) = 0,881 \cdot \exp(-752/T),$$

$$\text{d. h. } W = 752 \text{ k erg} = 0,0648 \text{ eV.}$$

Hieraus erhält man für die Werte der Parameter in (11a—d)

Tabelle 3

	$\Delta\epsilon$	$\Delta\epsilon'$	$\Delta\epsilon - \Delta\epsilon'$	$z \cdot 10^2$	$0,375/T \cdot 10^6$ cm ³ /Mol Me	$\chi_{\text{Me}^+} \cdot 10^6$ cm ³ /Mol Me
K	$\begin{cases} -33^\circ \text{C} \\ -53^\circ \text{C} \end{cases}$	$\begin{cases} 10 \\ 10,91 \end{cases}$	$\begin{cases} 8 \\ 8,72 \end{cases}$	$\begin{cases} 2 \\ 2,19 \end{cases}$	$\begin{cases} 3,84 \\ 2,98 \end{cases}$	$\begin{cases} 1563 \\ 1705 \end{cases}$
Na	$\begin{cases} -35^\circ \text{C} \\ -75^\circ \text{C} \end{cases}$	$\begin{cases} 10,5 \\ 12,63 \end{cases}$	$\begin{cases} 8,5 \\ 10,22 \end{cases}$	$\begin{cases} 2 \\ 2,41 \end{cases}$	$\begin{cases} 3,74 \\ 1,97_5 \end{cases}$	$\begin{cases} 1576 \\ 1895 \end{cases}$

Mit diesen Werten wurden die 4 Kurven von Abb. 3 nach den Formeln (11a—d) bei Beschränkung auf den paramagnetischen Hauptanteil berechnet, die Zuordnung der Meßpunkte zu den beiden Metallen ist in der Abbildung selbst angegeben. In Abb. 3a ist nochmals der erste Teil von Abb. 3 (jedoch mit linearem Konzentrationsmaßstab) wiedergegeben, um den Anfangsverlauf der χ -Kurven, wie er auf S. 71 näher diskutiert wurde, besser übersehen zu können.

Wenn auch die theoretischen χ -Kurven den experimentell gefundenen Verlauf bei kleinen Konzentrationen wegen des auf der vorigen Seite erwähnten Umstandes nicht genau wiederzugeben scheinen, so darf doch die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment im großen und ganzen als befriedigend bezeichnet werden.

5. Anwendung auf die Dichte der Lösungen

Wir denken uns das Volumen der Lösung additiv zusammengesetzt aus den Einzelvolumina der Bestandteile. Das wird eine gute erste Näherung sein, wenn die Unterschiede der Einzelvolumina groß sind gegenüber einer bei höheren Konzentrationen vielleicht zu erwartenden gegenseitigen Beeinflussung dieser Anteile.

Es ist zweckmäßig, das Volumen der Lösung auf die Zahl der darin vorhandenen Mole NH_3 zu beziehen, d. h. das Verhältnis $v = V/n_0$ als Funktion der Konzentration $n_1/n_0 = N_1/N_0$ zu betrachten. Für dieses erhält man analog wie für die Suszeptibilität (vgl. (12)) unter Verwendung von (8)

$$v = V_0 + \frac{N_1}{N_0} \left\{ (1 - u - v) \cdot V_e + u \cdot \frac{V'_{2e}}{2} + v \cdot \frac{V''_{2e}}{2} + \left(1 - \frac{v}{2}\right) \cdot V_{\text{Me}^+} \right\}. \quad (15)$$

Dabei sind V_0 , V_e , V'_{2e} , V''_{2e} , V_{Me^+} , die Molvolumina des reinen Ammoniaks bzw. der einzelnen Bestandteile. Aus (15) in Verbindung mit (11) läßt sich das Volumen der Lösung in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur berechnen.

A. Näherung für große Konzentrationen

Indem man mit (11b''—d'') in (15) eingeht, erhält man nach einfacher Rechnung

$$v = V^* + \frac{V'_{2e} + V_{\text{Me}^+}}{2} \cdot \frac{N_1}{N_0}, \quad (16a)$$

wobei

$$V^* = V_0 + \frac{\left(V_e - V'_{2e} + \frac{V'_{2e}}{2} + V_{\text{Me}^+}\right) + \left(V_e - \frac{V''_{2e}}{2} + \frac{V_{\text{Me}^+}}{2}\right) e^{\Delta\epsilon' - \Delta\epsilon/2}}{1 + e^{\Delta\epsilon'} (1 + e^{-\Delta\epsilon/2})}. \quad (16b)$$

Bei hohen Konzentrationen fordert die Theorie also eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Lösungsvolumen und der Konzentration, wie sie tatsächlich bis zu ziemlich hohen Konzentrationen beobachtet ist, s. Abb. 1. Dabei sollte a) die Steigung der v -Kurve durch das Volumen der in diesem Bereich praktisch allein

besetzten induzierten Zustände und dasjenige der Metallionen gegeben sein, b) der konstante Term V^* , d. h. die bei Extrapolation dieser Geraden von ihr auf der v -Achse abgeschnittene Strecke, von dem Molvolumen V_0 des reinen NH_3 verschieden sein. Dieser Unterschied ist gerade der zweite Term in (16b).

In der Reihe Li, Na, K, Cs nehmen sowohl V''_{2e} als auch V_{Me^+} monoton zu, das gleiche gilt dann auch für die Steigung

$$c = \frac{V''_{2e} + V_{\text{Me}^+}}{2} \quad (17)$$

der Geraden (16a). Da sicher $V''_{2e} \gg V_{\text{Me}^+}$ ist, und V''_{2e} in V^* mit dem negativen Zeichen auftritt, sollte V^* in der gleichen Reihenfolge abnehmen, was durch die Abnahme von $\Delta\epsilon'$ bei dem Term

$$e^{\Delta\epsilon' - \Delta\epsilon/2} = e^{\Delta\epsilon'/2} \cdot e^{-\frac{\Delta\epsilon' - \Delta\epsilon}{2}}$$

im Zähler noch verstärkt wird. Im Nenner wirkt $\Delta\epsilon'$ dieser Abnahme allerdings etwas entgegen, vermag sie aber nicht zu überkompensieren. Alles dies stimmt mit dem beobachteten Verhalten für diese vier Metalle völlig überein, wie aus Abb. 2 ersichtlich ist (vgl. auch die Diskussion dieser Kurven auf S. 59).

Was endlich den Einfluß der Temperatur angeht, so sollte man erwarten, daß die Volumina V_e , usw. genähert temperaturunabhängig sind. Die Rechnungen des 6. Abschnitts für die genuinen Zustände zeigen, daß ein solcher nur über die relativ geringe Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten D des NH_3 — und eventuell der des Binnendruckes p — auftreten könnte. (16a) zeigt dann, daß die Temperatur auf die Steigung (17) ohne wesentlichen Einfluß sein sollte; V^* dagegen wird temperaturabhängig und zwar hauptsächlich durch das Molvolumen des reinen Ammoniaks V_0 (vgl. 16b). Auch dies wird durch das Experiment bestätigt. Die Volumenkurve für Na bei -75°C , die aus den von Huster⁴⁾ gemessenen Dichten bei dieser Temperatur berechnet wurde, verläuft in ihrem geradlinigen Teil parallel zu der Na-Kurve bei $-33,8^\circ \text{C}$ ⁴⁾. Hieraus ergibt sich auch die Berechtigung für die Parallelverschiebung der bei -50°C gemessenen Cs-Kurve nach oben, die schon auf S. 59 erwähnt wurde.

Die sich aus den vier Kurven ergebenden experimentellen Steigungen c und $V^* - V_0$ -Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 4

	Li ($-33,8^\circ \text{C}$)	Na ($-33,2^\circ \text{C}$)	K ($-33,8^\circ \text{C}$)	Cs (-50°C)
$c \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]$	52,7	69,7	76,7	83,7
$V^* - V_0 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]$	0,33	-0,12	-0,15	-0,41

Bei hohen Konzentrationen weicht die experimentelle Na-Kurve von ihrem linearen Verlauf nach unten ab. Dies kann vielleicht so gedeutet werden, daß die Elektronen im Leitfähigkeitsband ein geringeres Volumen beanspruchen, als in den induzierten Zuständen (vgl. auch das auf S. 65 Gesagte).

⁴⁴⁾ Die Kurve für -75°C ist nicht in Abb. 2 aufgenommen, um diese nicht zu unübersichtlich erscheinen zu lassen.

B. Näherung für kleine Konzentrationen

Einsetzen der für kleine Konzentrationen gültigen Gln. (11b'—d') in (15) ergibt nach einfacher Rechnung

$$v = V_0 + (V_e + V_{Me^+}) \cdot \frac{N_1}{N_0} + \frac{e^{\Delta\epsilon - \Delta\epsilon'}}{z} (V'_{2e} - 2 V_e) \cdot \left(\frac{N_1}{N_0}\right)^2 + \dots \quad (18)$$

Bei kleinen Konzentrationen sollte also das Volumen der Lösungen, ausgehend vom Molvolumen V_0 des reinen NH_3 , zunächst linear ansteigen. Die Steigung $c' = V_e + V_{Me^+}$ sollte in der Reihe Li, Na, K, Cs schwach (wegen $V_{Me^+} \ll V_e$) zunehmen.

Eine Prüfung dieser Aussage ist bei dem zur Zeit vorhandenen experimentellen Material nicht möglich. Nach der Stosickschen Messung¹²⁾ (s. S. 59) sollte $c' = V_e + V_{Me^+}$ zwischen 52 und 92 cm³/Mol liegen. Für die Temperaturabhängigkeit von c' und V_0 gilt das unter A) Gesagte.

C. Allgemeiner Verlauf der Volumenkurven

Zwischen den beiden Grenzfällen A) und B) liegt ein Übergangsgebiet, das nicht durchgerechnet wurde, da hier keine Messungen vorhanden sind. Jedoch kann der qualitative Gesamtverlauf der Volumenkurve schon aus den beiden Grenzfällen kleiner und großer Konzentration erschlossen werden, er ist in Abb. 7 wiedergegeben.

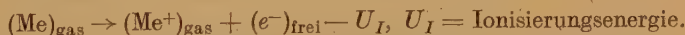
6. Die genuinen Zustände

Wir gehen aus von dem Lösungsvorgang des Metalls im Ammoniak bei unendlicher Verdünnung, den wir uns in folgenden Schritten vorgenommen denken (frei werdende Energien sind positiv gerechnet).

1. Schritt: Sublimation des Metalls im Vakuum.



2. Schritt: Ionisation der Metallatome im Vakuum.



A) Für die genuinen Einelektronenzustände wird der

3. Schritt: Kompression des Elektrons in den Raum einer Kugel vom Radius R_1 .

$$(e^-)_{\text{frei}} \rightarrow (e^-)_{\text{Kugel}} - \frac{h^2}{8m R_1^2}.$$

4. Schritt: Überführung des Metallions und des komprimierten Elektrons in das Lösungsmittel.

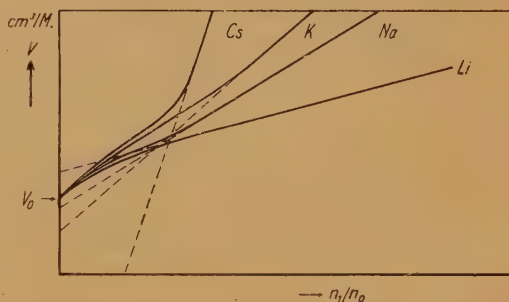
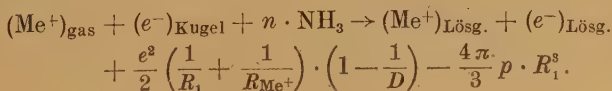


Abb. 7. Qualitativer, nicht maßstäblicher Gesamtverlauf der Volumenkurven von Li, Na, K, Cs. Es ist $V'_{2e} < 2 V_e$ angenommen, siehe hierzu die Rechnungen des 6. Abschnitts. Die vier Kurven beziehen sich auf ein und dieselbe Temperatur

Dabei sind $D (= 22)$ die Dielektrizitätskonstante und p der Binnendruck des Lösungsmittels. Die bei diesem Schritt frei werdende Energie setzt sich zusammen aus der Änderung der elektrischen Feldenergie und der Arbeitsleistung gegen den Binnendruck⁴⁵⁾ der Flüssigkeit.

Der obige von Born stammende Ansatz für die Änderung der freien Energie des Feldes kann natürlich nur eine rohe Annäherung geben, da er die in der Umgebung einer Ladung auftretende elektrische Sättigung und eine eventuelle individuelle Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel nicht berücksichtigt. Wir setzen ferner voraus, daß wir für den in den 3 Anteilen auftretenden Radius R_1 dieselben Werte einsetzen dürfen. Vernachlässigt ist schließlich die Elektrostriktion und Kompressibilität des Lösungsmittels. Abschätzungen zeigen, daß deren Berücksichtigung keine nützliche Verbesserung der obigen ziemlich rohen Ansätze bedeuten würde.

Insgesamt erhält man so für die Energie der genuinen Einelektronenzustände⁴⁶⁾ pro Elektron

$$W_e = \left\{ U_s + U_I - \frac{e^2}{2 R_{Me^+}} \left(1 - \frac{1}{D} \right) \right\} + \left\{ \frac{\hbar^2}{8 m R_1^2} - \frac{e^2}{2 R_1} \left(1 - \frac{1}{D} \right) + \frac{4 \pi}{3} p R_1^3 \right\}. \quad (19a)$$

B) Für die genuinen Elektronenpaarzustände bleibt der 1. und 2. Schritt unverändert (pro Elektron gerechnet).

3. Schritt: Kompression von 2 Elektronen in den Raum einer Kugel vom Radius R_2 .

$$2 \cdot (e^-)_{\text{frei}} \rightarrow (2 e^-)_{\text{Kugel}} - \left(2 \cdot \frac{\hbar^2}{8 m R_2^2} + E_{\text{Coul.}} \right).$$

Dabei ist $E_{\text{Coul.}}$ die quantenmechanisch berechnete Coulomb-Wechselwirkung der beiden Elektronen, die in erster Näherung (s. hierfür Anhang II) gleich $1,786 \cdot e^2/R_2$ ist.

4. Schritt: Überführung der Metallionen und des komprimierten Elektronenpaares in das Lösungsmittel.

$$2 (Me^+)_{\text{Gas}} + (2 e^-)_{\text{Kugel}} + n \cdot NH_3 \rightarrow 2 (Me^+)_{\text{Lös.}} + (2 e^-)_{\text{Lös.}} \\ + \left(2 \cdot \frac{e^2}{2 R_{Me^+}} + \frac{(2 e)^2}{2 R_2} \right) \left(1 - \frac{1}{D} \right) - \frac{4 \pi}{3} p \cdot R_2^3.$$

Insgesamt erhält man also für die Energie der genuinen Elektronenpaarzustände⁴⁶⁾ pro Elektron

$$\frac{W_{2e}}{2} = \left\{ U_P + U_I - \frac{e^2}{2 R_{Me^+}} \left(1 - \frac{1}{D} \right) \right\} + \left\{ \frac{\hbar^2}{8 m R_2^2} + \frac{E_{\text{Coul.}}}{2} - \frac{e^2}{R_2} \left(1 - \frac{1}{D} \right) + \frac{2 \pi}{3} p R_2^3 \right\}. \quad (19b)$$

Ein Vergleich von (19a, b) zeigt, daß der in der ersten Klammer stehende Anteil, der alle von der Art des Metallions abhängigen Energieanteile enthält, beidemale der gleiche ist. Er fällt also für die Energiedifferenz $W_e - W_{2e}/2$ heraus und hat

⁴⁵⁾ Man kann stattdessen auch mit der Oberflächenspannung rechnen, dann tritt $4 \pi \sigma \cdot R_1^2$ an Stelle von $\frac{4 \pi}{3} p R_1^3$.

⁴⁶⁾ Es sei hier darauf hingewiesen, daß der erste Term eine Energie, der zweite R -abhängige Term in (19) dagegen eine freie Energie ist; für die uns hier interessierende Differenz $E_e - \frac{E_{2e}}{2}$ ist dies ohne Bedeutung.

auch keinen Einfluß auf die Gleichgewichtsradien. Dagegen ist er für die Einzelenergien W_e bzw. $W_{2e}/2$ unbedingt mitzunehmen, da erst durch ihn eine vernünftige Normierung der Energien relativ zum Vakuum ermöglicht wird⁴⁶⁾.

Im Gleichgewichtszustand hat die freie Energie in Abhängigkeit von R ein Minimum, R_1 , R_2 bestimmen sich also in erster Näherung aus den Gleichungen

$$\begin{aligned}\frac{\partial W_e}{\partial R_1} &= 0 = \frac{e^2}{2 R_1^2} \left(1 - \frac{1}{D}\right) - 2 \frac{h^2}{8 m R_1^3} + 4 \pi p R_1, \\ \frac{\partial W_{2e}/2}{\partial R_2} &= 0 = \frac{e^2}{R_2^2} \left(1 - \frac{1}{D}\right) - 2 \frac{h^2}{8 m R_2^3} - \frac{1,786 \cdot e^2}{2 R_2^2} + 2 \pi p R_2.\end{aligned}\quad (20a, b)$$

Berücksichtigt man den Binnendruck *nicht*, den Ogg vernachlässigen zu können glaubt, so erhält man durch Auflösen der Gleichungen nach R_1 bzw. R_2

$$\begin{aligned}R_1 &= \frac{h^2}{2 m e^2} \cdot \frac{1}{1 - 1/D} = \frac{2 \pi^2 \cdot a_H}{1 - 1/D} = 10,95 \text{ \AA}, \\ R_2 &= \frac{h^2}{2 m e^2} \cdot \frac{1}{2 - 1,786 - 2/D} = \frac{2 \pi^2 \cdot a_H}{2 - 1,786 - 2/D} = 86,4 \text{ \AA},\end{aligned}\quad (21a, b)$$

wo a_H der Bohrsche Radius ist.

Ogg vernachlässigt ferner noch das Glied $1/D$ gegen 1, was den Wert von R_1 nur unwesentlich ändert (10,45 Å). Mit dem Oggschen Näherungswert für das Coulomb-Integral tritt 1 an Stelle von 1,786 im Nenner von (21b), so daß er $R_2 = R_1$ erhält. Mit dem richtigen Wert für diesen Zahlenfaktor erhält man dagegen den unmöglichen Wert von 86,4 Å für R_2 .

Die Berücksichtigung des Binnendruckes verkleinert gemäß (20a, b) die Gleichgewichtsradien. Diese Gleichungen verknüpfen die Gleichgewichtsradien R_1 , R_2 mit dem Binnendruck p . Man kann sie jedoch jetzt nicht mehr nach R_1 bzw. R_2 auflösen. Deshalb, und weil wir p nicht genau kennen, gehen wir so vor, daß wir (20a, b) nach $4 \pi p$ auflösen. Das gibt, wenn wir noch mit Hilfe dieser Gleichungen die Anteile mit p in (19a, b) eliminieren⁴⁷⁾

$$4 \pi p = 2 \cdot \frac{h^2}{8 m R_1^5} - \frac{e^2}{2 R_1^4} \left(1 - \frac{1}{D}\right), \quad (22a)$$

$$4 \pi p = 4 \cdot \frac{h^2}{8 m R_2^5} - \frac{e^2}{R_2^4} \left(2 - 1,786 - \frac{2}{D}\right), \quad (22b)$$

$$E_e = \frac{5}{3} \cdot \frac{h^2}{8 m R_1^2} - \frac{4}{3} \cdot \frac{e^2}{2 R_1} \left(1 - \frac{1}{D}\right), \quad (22c)$$

$$\frac{E_{2e}}{2} = \frac{5}{3} \cdot \frac{h^2}{8 m R_2^2} - \frac{4}{3} \cdot \frac{e^2}{2 R_2} \left(2 - 1,786 - \frac{2}{D}\right), \quad (22d)$$

wobei R_1 und R_2 jetzt die Gleichgewichtsradien sind.

Die numerische Auswertung dieser vier Gleichungen wird folgendermaßen vorgenommen. Man trägt $4 \pi p$ gegen $1/R_1$ und $1/R_2$ in der gleichen Abbildung auf, und bestimmt hieraus graphisch für eine Reihe von Werten $1/R_2$ die zugehörigen Werte von $4 \pi p$ und $1/R_1$. Damit sind (22a, b) befriedigt. Aus (22c, d) kann man jetzt die Energien für jeweils zusammengehörige Werte von $1/R_1$ und $1/R_2$ (und damit auch R_1 und R_2) berechnen. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

⁴⁷⁾ E_e bzw. $E_{2e}/2$ sind gleich W_e bzw. $W_{2e}/2$ ohne den konstanten 1. Term in (19a, b).

Tabelle 5

$\frac{1}{R_2} [\text{\AA}^{-1}]$	0,25	0,26	0,27	0,28	0,29	0,30	0,31	0,32	0,33
$R_1 [\text{\AA}]$	3,28	3,15 ₅	3,05	2,95	2,85	2,76	2,67	2,60	2,52
$R_2 [\text{\AA}]$	4,00	3,85	3,70	3,57	3,45	3,33	3,23	3,12 ₅	3,03
$E_e^{(47)} [\text{eV}]$	3,06	3,42	3,76	4,12	4,51	4,93	5,33	5,79	6,27
$\frac{E_{2e}^{(47)}}{2} [\text{eV}]$	3,62	3,92	4,25	4,58	4,93	5,26	5,62	6,04	6,44
$E_e - E_{2e}/2 [\text{eV}]$	-0,56	-0,50	-0,49	-0,56	-0,42	-0,33	-0,29	-0,26	-0,17
$p [10^4 \text{ At}]$	1,84	2,24	2,73	3,26	3,90	4,64	5,45	6,40	7,48

Die Gleichgewichtsradien kommen also durch die Mitnahme des Binnendruckanteils in die richtige Größenordnung von 3–4 Å, wie sie für die beobachteten Moleküla benötigt werden. Auch der dafür erforderliche Binnendruck, der in der letzten Zeile von Tabelle 5 angegeben ist, stimmt wenigstens größenordnungsmäßig mit dem dafür zu erwartenden Wert überein. Ein genauer Wert für den Binnendruck des NH_3 ist nicht bekannt, man kann ihn nur nach einer von Eucken⁽⁴⁸⁾ angegebenen Formel abschätzen:

$$p \approx T \cdot \frac{\alpha}{\kappa}. \quad (23)$$

Dabei sind α und κ der kubische Ausdehnungskoeffizient und die Kompressibilität der Flüssigkeit. Man erhält so

$$p \approx 240 \cdot \frac{1,93 \cdot 10^{-3}}{36,5 \cdot 10^{-6}} = 12700 \text{ At.}, \quad (23a)$$

die Zahlenwerte für α (bei -35°C) und κ (bei $+12,6^\circ \text{C}$) sind aus dem Tabellenwerk „Landolt-Börnstein“ entnommen. Da κ bei -35°C sicher noch kleiner ist als bei $+12,6^\circ \text{C}$, wird der Wert in (23a) noch erhöht.

Die Energiedifferenz $E_e - E_{2e}/2$, die mit der Größe

$$\frac{\Delta E - \Delta E'}{2}$$

von S. 72 identisch ist, wird hier negativ, während wir dort einen kleinen positiven Wert von 0,02 eV angenommen haben. Relativ zu den großen Werten von E_e bzw. E_{2e} selbst ist schon dies gar nicht so schlecht. Aus den zusammengehörigen Gleichgewichtsradien kann man noch entnehmen, daß das Volumen eines Doppeloches kleiner als das doppelte Volumen eines Einfachoches ist, was bei der Zeichnung der Volumenkurven in Abb. 7 verwendet wurde.

Berücksichtigt man nun noch, daß der Ausdruck $1,786 \cdot e^2/R_2$ nur die erste Näherung für die Wechselwirkungsenergie des Elektronenpaares ist, so wird die Übereinstimmung zwischen den hier berechneten und den auf S. 72 benutzten Werten für die Energiedifferenz noch wesentlich besser. Die im Anhang II im Anschluß an die erste Näherung skizzierte genauere Störungsrechnung ergibt, daß in dem hier interessierenden Bereich von 2–5 Å für $R_2 E_{\text{Coul.}}$ um einen annähernd konstanten Betrag von etwa 0,5 eV kleiner ist als die erste Näherung. Addiert

⁽⁴⁸⁾ A. Eucken in Müller-Pouillet's Lehrbuch d. Physik, Bd. III, S. 295, 11. Aufl. 1926.

man daher noch $0,5/2 = 0,25$ eV zu den Zahlen der 4. Zeile von Tabelle 5, so sieht man, daß die so korrigierte Energiedifferenz für R_2 etwa gleich $3,2 \text{ \AA}$ gleich Null und für etwas kleinere Radien positiv wird. Die Werte für die Gleichgewichtsradien werden in dem oben genannten Bereich durch die Energiekorrektur nicht geändert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die hier gegebene theoretische Deutung das magnetische Verhalten und die Dichte der Lösungen in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur im großen und ganzen quantitativ wiedergibt. Eine Deutung des optischen Verhaltens konnte noch nicht versucht werden, da die hierüber vorliegenden Messungen zu lückenhaft sind. Die Behandlung der el. Leitfähigkeit würde andere Methoden erfordern und fällt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Anhang I: Statistische Berechnung der Gleichgewichtsverteilung

Im 3. Abschnitt wurden zur Bestimmung der Gleichgewichtsverteilung die inneren Gleichgewichtsbedingungen benutzt. Die statistischen Gewichte für die genuinen Zustände wurden dabei durch ein Plausibilitätsbetrachtung gewonnen. Es ist daher wünschenswert, die Endformeln (7a–c) nochmals auf rein statistischer Grundlage herzuleiten. Dazu haben wir die nach der Fermistatistik sich für eine bestimmte Verteilung N_e, N'_{2e}, N''_{2e} ergebende Komplexionszahl zu bestimmen, und die Lage ihres Maximums bei den Nebenbedingungen

$$N_e + 2(N'_{2e} + N''_{2e}) = N_1 = \text{const.}, \quad (24a)$$

$$N_e E_e + 2(N'_{2e} E'_{2e} + N''_{2e} E''_{2e}) = E = \text{const.} \quad (24b)$$

aufzusuchen.

Zur Energie E_e gehören Z verschiedene genuine Zustände, da die Z Löcher im NH_3 an verschiedenen Orten gelegen sind. Sollen auf diese Z Zustände N_e Elektronen so verteilt werden, daß jeder Zustand nur einfach besetzt ist, so ist dies im Sinne der Fermi-Statistik auf $\binom{Z}{N_e}$ Weisen möglich.

Für jede dieser Möglichkeiten können N'_{2e} Elektronenpaare (mit antiparallelem Spin) auf die noch vorhandenen $(Z - N_e)$ genuinen Zustände auf $\binom{Z - N_e}{N'_{2e}}$ Weisen verteilt werden.

Für jede dieser Möglichkeiten können wiederum N''_{2e} restliche Elektronenpaare (mit antiparallelem Spin) auf die N_1 induzierten Zustände auf $\binom{N_1}{N''_{2e}}$ Weisen verteilt werden.

Die Komplexionszahl einer durch die Zahlen N_e, N'_{2e}, N''_{2e} gegebenen Verteilung auf die Z - und N_1 -Zustände ist also

$$W = \binom{Z}{N_e} \cdot \binom{Z - N_e}{N'_{2e}} \cdot \binom{N_1}{N''_{2e}} = \frac{Z!}{N_e!} \cdot \frac{1}{N'_{2e}! (Z - N_e - N'_{2e})!} \cdot \frac{N_1!}{N''_{2e}! (N_1 - N''_{2e})!} \quad (25)$$

Bestimmt man nun in üblicher Weise das Maximum von $\log W$ unter Einführung zweier Lagrangescher Parameter $-\alpha$ und $-\beta$, mit denen die Nebenbedingungen (24a, b) multipliziert und dann zu $\log W$ addiert werden, so findet man nach

elementarer Rechnung für die Verteilung maximaler Komplexionszahl, also die Gleichgewichtsverteilung im thermodynamischen Sinne

$$\begin{aligned} N_e &= (Z - N_e - N'_{2e}) \cdot \exp - (\alpha + \beta E_e), \\ N'_{2e} &= (Z - N_e - N'_{2e}) \cdot \exp - (2\alpha + \beta E'_{2e}), \\ \frac{N_1 - N'_{2e}}{N'_{2e}} &= \exp + (2\alpha + \beta E'_{2e}). \end{aligned} \quad (26a-c)$$

Löst man die beiden ersten Gleichungen nach N_e bzw. N'_{2e} auf, so folgt

$$N_e = \frac{Z - N'_{2e}}{e^{\alpha + \beta E_e} + 1}, \quad N'_{2e} = \frac{Z - N_e}{e^{2\alpha + \beta E'_{2e}} + 1},$$

was mit (7a, b) identisch ist ($\zeta = -kT \cdot \alpha$). Die dritte Gleichung läßt sich unabhängig von den beiden anderen auflösen und gibt

$$N'_{2e} = \frac{N_1}{e^{2\alpha + \beta E'_{2e}} + 1},$$

d. h. (7c). Man zeigt wie üblich, daß $\beta = 1/kT$ ist, α bestimmt sich aus (24a).

Nebenbei sei bemerkt, daß man an Stelle von (25) auch

$$W = \binom{Z - N'_{2e}}{N_e} \cdot \binom{Z}{N'_{2e}} \cdot \binom{N_1}{N'_{2e}} \quad (25')$$

hätte verwenden können, das Endergebnis ist natürlich das gleiche.

Anhang II: Zwei Elektronen in einer undurchdringlichen Potentialkugel

In dieser Arbeit wird von einigen quantenmechanischen Eigenschaften eines Elektrons bzw. Elektronenpaares in einer undurchdringlichen Potentialkugel Gebrauch gemacht, die im folgenden zusammengestellt sind. Eine solche Potentialkugel wird beschrieben durch das Potential

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r < R \\ \infty & r > R \end{cases} \quad (31)$$

dabei ist R der Lochradius.

1. Die auf 1 normierten ns -Eigenfunktionen (Bahndrehimpuls Null) eines Elektrons in diesem Potential sind (s. z. B. ⁴⁹⁾, 33. Aufgabe)

$$\begin{aligned} \psi_{ns} &= (2\pi R^3)^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{\sin n\pi \varrho}{\varrho}, \quad \varrho = \frac{r}{R}, \quad \text{speziell für } n = 1 \\ \psi_{1s} &= (2\pi R^3)^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{\sin \pi \varrho}{\varrho}. \end{aligned} \quad (32)$$

Sie gehören zu den Eigenwerten

$$\begin{aligned} E_{ns} &= n^2 \cdot \frac{\hbar^2}{8mR^2}, \quad \text{speziell für } n = 1 \\ E_{1s} &= \frac{\hbar^2}{8mR^2}. \end{aligned} \quad (33)$$

2. Der quantenmechanische Mittelwert von r^2 für den Grundzustand $1s$, der für den Diamagnetismus der genuinen Zustände benötigt wird, berechnet

⁴⁹⁾ S. Flügge, Rechenmethoden der Quantenmechanik, 2. Aufl. (1952).

sich damit zu

$$\begin{aligned} \bar{r}^2 &= (2\pi R^3)^{-1} \cdot 4\pi \cdot R^5 \int_0^1 \left(\frac{\sin \pi \varrho}{\varrho} \right)^2 \varrho^4 d\varrho = 2R^2 \int_0^1 \varrho^2 \sin^2 \pi \varrho d\varrho \\ &= R^2 \cdot \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2\pi^2} \right) = 0,28267 \cdot R^2. \end{aligned} \quad (34)$$

3. Für ein Elektronenpaar, dessen beide Elektronen sich im Grundzustand befinden, d. h. für die Konfiguration $(1s^2) {}^1S_0$, ist die Ortseigenfunktion nullter Näherung offenbar

$$\psi_{1s}^0(1, 2) = \psi_{1s}(1) \cdot \psi_{1s}(2), \quad (35a)$$

dazu gehört die Energie nullter Näherung

$$E^0 = 2E_{1s} = 2 \cdot \frac{\hbar^2}{8mR^2}. \quad (35b)$$

$\psi_{1s}^0(1, 2)$ ist symmetrisch in den beiden Teilchen, wegen der antiparallelen Spins ist die Spinfunktion $\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$, und damit auch die Gesamteigenfunktion antisymmetrisch, wie es das Pauli Prinzip verlangt.

4. Die Coulombsche Wechselwirkungsenergie e^2/r_{12} , wo r_{12} der Abstand der beiden Elektronen ist, gibt mit der Schrödingerschen Störungstheorie eine Energiestörung erster Näherung, die durch das Coulomb-Integral

$$E_{\text{Coul.}}^{(1)} = \int |\psi_{1s}(1)|^2 \cdot \frac{e^2}{r_{12}} \cdot |\psi_{1s}(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad (36a)$$

gegeben ist. Da sich beide Elektronen im gleichen Zustand befinden, tritt kein Austauschintegral auf. Einsetzen von (35a) in (36a) gibt

$$E_{\text{Coul.}}^{(1)} = \frac{e^2}{R} \cdot \left(\frac{2}{4\pi} \right)^2 \int_0^1 \int_0^1 \sin^2 \pi \varrho_1 d\varrho_1 \cdot \sin^2 \pi \varrho_2 d\varrho_2 \cdot \int_{\text{Winkel}} d\Omega_1 d\Omega_2 \cdot \frac{1}{\varrho_{12}}, \quad \varrho_{12} = \frac{r_{12}}{R}. \quad (36b)$$

Zur Ausführung der Winkelintegrationen benutzt man die Entwicklung von $\frac{1}{\varrho_{12}}$ nach Potenzen von $\frac{\varrho_1}{\varrho_2}$ bzw. $\frac{\varrho_2}{\varrho_1}$ und das Additionstheorem der Kugelfunktionen und erhält so

$$\int_{\text{Winkel}} d\Omega_1 d\Omega_2 \cdot \frac{1}{\varrho_{12}} = (4\pi)^2 \cdot \begin{cases} \frac{1}{\varrho_2}, & \varrho_1 \leq \varrho_2 \\ \frac{1}{\varrho_1}, & \varrho_1 \geq \varrho_2. \end{cases} \quad (37)$$

Setzt man dies in (36b) ein, so erhält man nach längerer, aber elementarer Rechnung

$$E_{\text{Coul.}}^{(1)} = \frac{2e^2}{R} \left[1 - \frac{Si(2\pi)}{2\pi} + \frac{Si(4\pi)}{4\pi} \right] = 1,7860 \cdot \frac{e^2}{R}. \quad (38)$$

Dabei ist $Si(x) = \int_0^x \frac{\sin t}{t} dt$ der Integralsinus, der bei Jahnke-Emde tabuliert ist. Aus (35) und (38) erhält man für die Gesamtenergie des Elektronenpaares

⁵⁰⁾ L. Pauling u. E. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics (1935).

im Grundzustand in erster Näherung

$$E^{(1)} = 2 \cdot \frac{\hbar^2}{8mR^2} + \frac{1,7860 e^2}{R} = \frac{75,28}{R_A^2} + \frac{26,24}{R_A} [\text{eV}]. \quad (39)$$

Diese Gleichung zeigt, daß die Störungsenergie nur wie $1/R$, die ungestörte Energie dagegen wie $1/R^2$ abnimmt. Das hat zur Folge, daß für Radien größer als $2,87 \text{ \AA}$ die erstere die zweite überwiegt, so daß das benutzte Näherungsverfahren eigentlich nicht mehr berechtigt ist.

Um die Verlässlichkeit des Zahlenwertes $1,786$ zu überprüfen, wurde daher die Gesamtenergie E nach der allgemeinen Störungsrechnung von Slater u. A.⁵⁰⁾, nochmals neu berechnet. Bei diesem Verfahren, das auch bei großen Störungen gültig ist, wird die exakte Eigenfunktion ψ nach einem beliebigen, vollständigen Orthogonalsystem entwickelt

$$\psi = \sum a_n \varphi_n. \quad (40a)$$

Da ψ der Schrödinger Gleichung $H\psi = E\psi$ genügen muß, folgt aus (40a)

$$\sum a_n (H - E) \varphi_n = 0. \quad (40b)$$

Multiplikation mit φ_k^* und Integration über den Konfigurationsraum gibt

$$\sum a_n (H_{kn} - \delta_{kn} E) = 0. \quad (40c)$$

Die Bedingung für die Lösbarkeit dieses homogenen, linearen Gleichungssystems ist das Verschwinden der Koeffizientendeterminante

$$D = \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & \vdots \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} & \vdots \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - E & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0. \quad (40d)$$

Bis hierher ist alles noch streng, der Näherungscharakter des Verfahrens kommt erst bei der Bestimmung der Nullstellen von (40d) hinein.

Für unseren speziellen Fall können wir als Orthogonalsystem die Gesamtheit aller Produkte von s -Eigenfunktionen

$$\varphi_n = \psi_{n_1}(1) \cdot \psi_{n_2}(2), \quad n_1, n_2 = 1, 2, 3 \dots \quad (41)$$

nehmen. Eigenfunktionen mit $l \neq 0$ brauchen wir nicht zu berücksichtigen, da die mit ihnen gebildeten Matrixelemente erst in höherer Näherung als der hier durchzuführenden eingehen würden. Zur Aufstellung der charakteristischen Gl. (40d) benötigt man die Matrixelemente (den Index s lassen wir in Zukunft weg)

$$\begin{aligned} H_{q_1 q_2, p_1 p_2} &= \int \psi_{q_1}(1) \psi_{q_2}(2) \cdot H \cdot \psi_{p_1}(1) \psi_{p_2}(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= (E_{p_1}^0 + E_{p_2}^0) \cdot \delta_{p_1 q_1} \delta_{p_2 q_2} + \frac{e^2}{R} \cdot J_{q_1 q_2, p_1 p_2}, \end{aligned} \quad (42)$$

wo

$$J_{q_1 q_2, p_1 p_2} = \int \psi_{q_1}(1) \psi_{p_1}(1) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \psi_{q_2}(2) \psi_{p_2}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (43)$$

die Matrixelemente der Störungsenergie sind. Diese lassen sich, allerdings sehr mühsam, ausrechnen⁵¹⁾. Als Endergebnis erhält man

2 π J_{q₁q₂, p₁p₂} = [(q₁ + p₁)⁻¹ + (q₂ + p₂)⁻¹] · S i π (p₁ + p₂ + q₁ + q₂)
- [(q₁ + p₁)⁻¹ - (q₂ + p₂)⁻¹] · S i π (-p₁ + p₂ - q₁ + q₂)
- [(q₁ + p₁)⁻¹ + (q₂ - p₂)⁻¹] · S i π (p₁ - p₂ + q₁ + q₂)
- [(q₁ + p₁)⁻¹ - (q₂ - p₂)⁻¹] · S i π (p₁ + p₂ + q₁ - q₂)
+ [(q₁ - p₁)⁻¹ + (q₂ - p₂)⁻¹] · S i π (-p₁ - p₂ + q₁ + q₂)
+ [(q₁ - p₁)⁻¹ - (q₂ - p₂)⁻¹] · S i π (-p₁ + p₂ + q₁ - q₂)
- [(q₁ - p₁)⁻¹ + (q₂ + p₂)⁻¹] · S i π (-p₁ + p₂ + q₁ + q₂)
+ [(q₁ - p₁)⁻¹ + (q₂ + p₂)⁻¹] · S i π (p₁ + p₂ - q₁ + q₂). (44)

Die numerische Berechnung der kleinsten Wurzel von (40d), das bei Verwendung von (43) die folgende Gestalt annimmt

p ₁ p ₂	11	12	21	22 ..
q ₁ q ₂				
11	$\frac{e^2}{R} J_{11,11} + 2 E_1^0 - E$	$\frac{e^2}{R} J_{11,12}$	$\frac{e^2}{R} J_{11,21}$	..
12	$\frac{e^2}{R} J_{12,11}$	$\frac{e^2}{R} J_{12,12} + (E_1^0 + E_2^0) - E$	$\frac{e^2}{R} J_{12,21}$	..
21	$\frac{e^2}{R} J_{21,11}$	$\frac{e^2}{R} J_{21,12}$	$\frac{e^2}{R} J_{21,21} + (E_1^0 + E_2^0) - E$	..
22	..	..	..	..

(45)

gestaltet sich folgendermaßen. In erster Näherung (Vernachlässigung aller Nichtdiagonalelemente) erhält man wieder (39). Die zweite Näherung (Vernachlässigung aller Nichtdiagonalelemente außer J_{11,12} und J_{12,11}) unterscheidet sich hiervon schon sehr wenig, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 6

R	1	2	4	6	8	10	at. E.
E ⁽¹⁾	11,646	3,344	1,046	0,554	0,3599	0,2604	
E ⁽²⁾ - E ⁽¹⁾	0,010	0,016	0,017	0,018	0,018	0,017	at. E.
E ⁽²⁾	11,656	3,360	1,063	0,572	0,3774	0,2773	

Der Radius und die Energien sind dabei in atomaren Einheiten gemessen. Wie man aus diesen Zahlen ersieht, ist die zweite Näherung in dem für uns allein interessanten Bereich von 4—10 a_H, d. h. 2—5 Å um einen konstanten Betrag von 0,018 at. E = 0,49 eV kleiner als die erste Näherung. Die dritte Näherung dürfte daran kaum noch etwas ändern.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. E. Hückel, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für freundliche Förderung bei der Ausführung derselben.

⁵¹⁾ Man sieht leicht, daß J_{q₁q₂, p₁p₂} bei den folgenden Vertauschungen der Indizes unverändert bleibt: p₁ ⇌ q₁; p₂ ⇌ q₂; p₁ ⇌ p₂ und q₁ ⇌ q₂.

Marburg/Lahn, Physikalisches Institut der Universität, Theoretische Abteilung.

(Bei der Redaktion eingegangen am 24. Oktober 1952.)

Lebenslauf

Am 19. 10. 1922 wurde ich in Marburg geboren. Meine Eltern sind der Bankbeamte Wilhelm Bingel und seine Ehefrau Wilhelmine, geb. Otto. Ich bin evangelischer Konfession und besitze die deutsche Staatsangehörigkeit. Nach vierjährigem Besuch der Grundschule wurde ich in die Oberrealschule in Marburg aufgenommen. Nach achtjährigem Besuch derselben legte ich am 17. 9. 1941 die Reifeprüfung ab. Nach anschließender vierteljährlicher Arbeitsdienstzeit wurde ich zur Wehrmacht einberufen, in der ich bis Kriegsende blieb. Im Wintersemester 1945 begann ich mein Studium in Marburg. Am 28. Juli 1950 legte ich die Diplomprüfung für Physik ab.

